Richard BERCKHAN, HAMBURG
Рихард БЕРКГАН, в ГАМБУРГЕ

●●●●●●●●

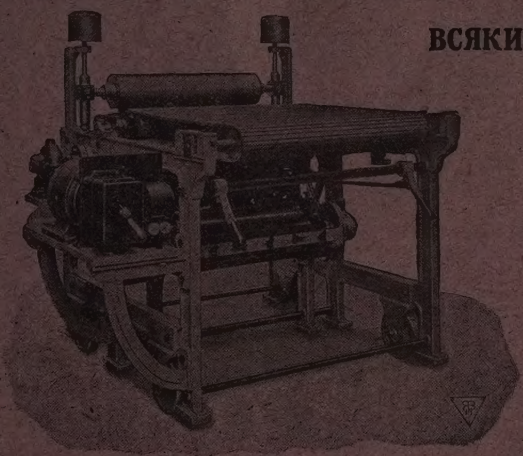
МАШИНЫ ДЛЯ ЭТИКЕТИРОВКИ МЕШКОВ:

ГЕРМАНСКИЙ „ГАНЗА II А“ ПАТЕНТ

ЭТИКЕТИРУЕТ (ПЕЧАТАЕТ) КЛЕЙМИТ

ВСЯКИЕ МЕШКИ:
НОВЫЕ!
СТАРЫЕ!
ЧИНЕННЫЕ!
ШТОПАННЫЕ!

ПЕЧАТАЕТ одною или МНОГИМИ КРАСКАМИ!



ВСЯКИЕ ТЕКСТЫ, ТОВАРНЫЕ ЗНАКИ, РИСУНКИ, КЛЕЙМА и пр.
ВСЕ ЧЕТКО!
ЧИСТО!
КРАСИВО!
ЯСНО!

ВЫСШАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ!

ПЕЧАТАЕТ до 1000 шт. МЕШКОВ В ЧАС!

ЭКОНОМИЯ СИЛЫ! РАБОТЫ! ВРЕМЕНИ! ДЕНЕГ!

ПРОСТЕЙШЕЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ!

ШТЕМПЕЛЯ! СПЕЦИАЛЬНЫЕ КРАСКИ!

Все справки, запросы и пр. (и на русском языке) просим направлять ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО по адресу:

ОБЪЕДИНЕНИЕ ГЕРМАНСК. МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ЗАВОДОВ ДЛЯ СНАБЖЕНИЯ САХАРН. ПРОМЫШЛЕННОСТИ и связанных с ней отраслей

VERKAUFS-GEMEINSCHAFT DEUTSCHER MASCHINENFABRIKEN zur Belieferung der Zuckerindustrie und verwandter Gebiete

BERLIN, N. W. 7, Universitätstr. 3b

Для телеграмм: Zuckertechnik BERLIN

ШЕСТОЙ ГОД ИЗДАНИЯ

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1929 ГОД

ШЕСТОЙ ГОД ИЗДАНИЯ

НА ИЗДАВАЕМЫЙ АМТОРГОМ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ
ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

АМЕРИКАНСКАЯ ТЕХНИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

В ЖУРНАЛЕ ПОМЕЩАЮТСЯ СТАТЬИ ПО:

а) Описанию различных процессов и оборудования;
б) Путям и средствам сообщения;
в) Тепло-, гидро-, электро-технике;
г) Горному делу и металлургии;
д) Промышленной химии;
е) Нефтяному делу;
ж) Гражданскому строительству;
з) Внутри-заводскому транспорту, и. т. д.

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА ДЛЯ СССР:

на 12 месяцев — 5 р.; на 6 месяцев — 2 руб. 75 коп.
Цена отдельного номера — 50 коп.

Подписка принимается в издательстве журнала (Amtorg Publishing Division, 165 Broadway, New-York City), при чем подписная плата вносится в червонцах во Внешторгбанк, Москва, Петровка 3, на текущий счет № 1635, с одновременным извещением об этом конторы издательства в Нью-Йорке по указанному выше адресу.

Подписка на журнал принимается (помимо главной конторы Амторга) еще в Московских и Ленинградских конторах „Международной Книги" а также в

1) Отделении конторы Амторга: МОСКВА, Кузнецкий Мост, 22.
2) Издательстве Наркомторга: МОСКВА, Ильинка 14, 3-й этаж.
3) Отделе подписки Гостехиздата: МОСКВА, Ильинка, Юшков пер., 5.
4) Отделе подписки московск. почтамта: МОСКВА, ул. 1-го Мая, 26, 3-й этаж.
5) Акц. О-ве „ОГОНЕК": МОСКВА, Тверской Бульвар, 26.
6) Всеукраинской кооперативной книготорговле и изд. „СОЮЗ". ХАРЬКОВ, Горяиновский пер., 2.
7) Центральный книжный склад: „ТЕХНИЧЕСКАЯ КНИГА"; ХАРЬКОВ, ул. К. Либкнехта, 17-19.

и во всех провинциальных отделениях вышеуказанных организаций

Київськ. Окріт № 1218 Друк. Центрвидав—КП. Зам. 262—950.

Том VIII. Выпуск 9.

НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ ПО САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР
проф. И. А. Кухаренко

РЕДАКТОРЫ ОТДЕЛОВ

проф. С. Ф. Веселовский, акад. К. Г. Воблый, проф. А. И. Душечкин, проф. И. Е. Душский, проф. В. М. Ландо, проф. И. Б. Минц, инж.-техн. М. И. Нахманович, уч. агр. Г. С. Неводовский, уч. агр. Б. А. Паншин, инж.-техн. А. С. Рейсер, инж.-техн. И. О. Смоленский, проф. Т. Т. Усенко, уч. агр. А. К. Филипповский, проф. М. С. Философов и проф. А. А. Шумилов

КИЕВ—1929

ИЗДАНИЕ УКРАИНСКОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ИНСТИТУТА САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

[6(072) (47.711 К).

Том VIII. **Выпуск 9.**

Содержание 9-го выпуска.

Стр.

Проф. И. Б. Минц.

Основные особенности американского рафинадного производства 265

С. Т. Орловский.

Методы количественного определения глюкозы 275

Л. Твердохлебов.

Опыт определения качества сваренных утфелей 1-го продукта . 294

Техническая консультация 296

До відома авторам.

Не зважаючи на те, що у кожному числі „Н. З." нагадується авторам про резюме до статтів, отже й досі надходять до Редакції статті без резюме. Тож попереджаємо, що надалі, як при статті не буде короткого резюме, Редакція повертатиме її авторові.

Резюме може бути на мові: українській, російській, англійській, німецькій, французькій. Воно може бути, залежно від розміру статті — від 20 рядків і до цілої сторінки. Редакція прохає одрізняти „резюме" від „висновків". Під *резюме* треба розуміти короткий, стисло переказаний зміст усій статті, а „висновки", буває, що стосуються тільки до самих досліджень, тож усього змісту статті не віддають.

Резюме треба писати на окремому аркуші, подаючи вгорі назву статті та автора. Те саме треба зазначати й на рисунках, але десь збоку.

Основные особенности американского рафинадного производства.[1]

Проф. И. Б Минц.

Потребление сахара в Северо-Американских Соединенных Штатах составляет в год около 6.000.000 тонн (в переводе на сырец). Местные 103 свеклосахарных завода и 2 тростниковых дают ежегодно около 1.000.000 тонн сахара. Следовательно, ввоз сахара в страну составляет приблизительно около 5.000.000 тонн сырца в год. Ввозится исключительно тростниковый сахар-сырец. Происхождение потребляемого в САСШ сахара видно из нижеследующей таблицы (в тысячах больших тонн).

Происхождение	1925 г.		1926 г.		1927 г.	
	тонн.	%	тонн.	%	тонн.	%
Куба	2.909	52,79	3.291	58,03	2.913	54,99
Местный свекловичн.	887	16,14	873	15,39	780	14,68
Гаваи	636	11,55	618	10,40	636	12,00
Порто-Рико	504	9,14	460	8,11	482	9,18
Филиппины	405	7,35	313	5,51	435	8,20
Местный тростниковый	125	2,27	70	1,24	39	0,72
Разные	44	0,76	46	0,82	12	0,23
Всего	5.510	100,0	5.671	100,0	5.297	100,0

Таким образом, американская сахарная промышленность продуцирует всего 16 — 18% потребности населения, остальное ввозится в страну, при чем свыше 50% всего потребляемого сахара ввозится из Кубы.

Ввозимый в Соединенные Штаты тростниковый сырец имеет приблизительно следующий анализ:

Влага	1,0
Поляризация	96,4
Зола	0,5
Инвертный сахар	1,0
Органич. несахар	1,1

Нужно отметить, что качество ввозимого в Америку сырца, повидимому, проявляет тенденцию к улучшению. Так, по данным The New Jork Trade Laboratory (заведующий F. W. Zerban), полученным на основании многочисленных анализов проб сырцов, средние поляризации последних представляются в таком виде:

Период	Поляризация	Период	Поляризация
1919	95,55	1924	96,02
1920	95,09	1925	96,11
1921	95,56	1926	96,11
1922	95,48	1927	96,41
1923	95,98	1928	96,41

Само собою разумеется, что поступающий для переработки разный сырец не представляет собою однородного продукта. Колебания его состава

[1] Доложено в 130 публичном заседании УНИС'а 10 июня 1929 г.

видны из следующего сопоставления: из 20,782 анализов сырцов, произведенных в 1928 г. в упомянутой лаборатории, количества анализов, распределенных по поляризациям, составляли:

Поляризация	Число анализов	%
99 — 100	16	0,08
98 — 99	129	0,62
97 — 98	3.585	17,25
96 — 97	13.108	63,07
95 — 96	3.149	15,15
94 — 95	535	2,57
93 — 94	105	0,51
92 — 93	48	0,23
Ниже 92	107	0,52
Всего . .	20,782	100,00

Ввозимый в страну тростниковый сырец перерабатывается на местных рафинадных заводах в потребительский сахар.

С точки зрения наших представлений о рафинаде, как о твердом продукте определенных форм и размеров, в Америке рафинадное производство сравнительно очень слабо развито. Весь сырец в количестве около 5.000.000 тонн перерабатывается преимущественно на песок, и лишь единичные заводы, наряду с песком выпускают также кусковой рафинад — кубы, квадратные куски и домино. Количество рафинада в этом виде составляет не более 10% общего потребления сахара.

Но если рафинадом мы называем продукт, получающийся от переработки песка путем его роспуска и рафинировки, то американское производство потребительских песков должно квалифицировать, как рафинадное производство, дающее в результате переработки сырцов продукт высокого качества и безукоризненной чистоты. Достигается это применением рациональных методов аффинации и самой тщательной очистки. Само собою разумеется, что головной рафинад здесь совершенно отсутствует. По словам некоторых директоров заводов, замечается тенденция к увеличению потребления в Америке кускового рафинада. Директора заводов начинают интересоваться теми нашими методами работы, которые дают в результате, именно, крепкий рафинад.

Для выработки всего потребляемого количества рафинада имеется в Соединенных Штатах 21 рафинадный завод. Они расположены преимущественно в восточных и западных океанских портах или на берегу реки вблизи портов, где доставка сырца к заводу может производиться непосредственно пароходами или баржами.

Рафинадные заводы Америки поражают европейца своей колоссальной производительностью. Самый маленький завод Henderson Sugar Refinery (Новый Орлеан) перерабатывает в сутки 800,000 англо-фунтов сырца или 3650 метрических центнеров, т.-е. столько же, сколько перерабатывают наши крупнейшие заводы. Самый мощный завод Crockett (Калифорния) имеет суточную переработку 5,040,000 англо-фунтов или 23,000 мц. сырца.

Из 21 рафинадных заводов:

1	завод имеет производительность . .	3,650 мц.
8	заводов имеют „ . .	4,500 — 9,100 мц.
5	„ „ „ . .	9,100 — 13,700 „
5	„ „ „ . .	18,250 мц.
2	завода „ „ . .	19,500 — 23,000 „

Суточная производительность всех 21 рафинадных заводов составляет около 262,000 мц. сырца. Если исходить из общей годовой переработки в 5,000,000 тонн сырца, то наличные заводы при полном использовании их

суточной производительности могут быть нагружены всего на 190 дней. Но американские заводы, с одной стороны, не делают больших перерывов для ремонта, а с другой — не считают выгодным работать на склад, а лишь на заказы. Поэтому действительная суточная переработка рафинадных заводов претерпевает большие колебания — от 60% до 100%, в зависимости от положения рынка и наличия заказов. В среднем колебания суточной переработки заводов параллельны колебаниям общего потребления сахара. Она достигает максимума в летние и осенние месяцы — в период наибольшего потребления сахара, а минимума в зимние месяцы.

Следующая особенность американских заводов — это расположение их оборудования во многоэтажных зданиях. Этим свойством отличаются не только рафинадные заводы, но и свеклосахарные. Американские техники совершенно правильно учитывают, что с точки зрения рационального передвижения продуктов, расположение сахарозаводских станций должно быть таково, чтобы движение продуктов в ходе производства совершалось систематически сверху вниз. Колеровка подается насосом на самый верхний этаж, откуда постепенно, соответственно ходу производства, продукты спускаются в нижние этажи, а на первом этаже и ниже уже находятся развесочная и упаковочная. Например, главный корпус рафинадного завода в Новом Орлеане „American Sugar Refining Co" расположен в 15-тиэтажном здании с надстройкой в два этажа для баков с горячей и холодной водой. Масса света: сплошное стекло с узкими простенками. На плоской крыше этого здания установлены баки для горячей и холодной воды. Высота здания 185 футов. Рядом со складами сахара находится аффинационное отделение, где проводится промывка и колерование песков. Колеровка затем подается насосом на пятнадцатый этаж главного корпуса. Лаборатория находится на 13-м этаже в виде двухэтажной башни, выступающей над общим зданием одного из корпусов. Ниже расположены последующие станции. Такое расположение станций значительно сокращает количество насосов, длину коммуникаций и число транспортных приспособлений, чем удешевляется стоимость заводского оборудования. Если можно послать американцам упрек в излишнем пристрастии к „небоскребству", то мне кажется, что мы не менее повинны в чрезмерном стремлении к экстенсивному расширению. У нас даже одно время существовала тенденция располагать все заводское оборудование в одном этаже. Не подлежит сомнению, что нам следовало бы в этом отношении использовать богатый опыт американцев и при проектировании заводов подгонять здание под естественное передвижение продуктов, а не наоборот.

Чтобы покончить с характерными особенностями сахарозаводских зданий, нужно прибавить, что, кроме многоэтажности, они отличаются также и многокорпусностью. Как общее правило, каждый завод состоит из нескольких отдельных корпусов, где расположены наиболее крупные станции: паровичная, машины, фильтрация, выпарка и вакуумы, мешалки и центрофуги и т. д. Трудно сказать, какие преимущества представляет подобное расположение оборудования. По словам местных инженеров, этим достигается максимум удобств при расположении аппаратуры, а также получается возможность расширения предприятий без капитального их переустройства.

Американские рафинадные заводы применяют для производства исключительно хорошую воду. Совершенно нельзя себе представить, чтобы какой-либо завод пользовался такой загрязненной водой, какую применяют наши рафинадные заводы. На каждом заводе имеется специальная станция для очистки воды. Очистку воды производят известковым молоком и сернокислым железом или алюминием, затем фильтруют через песок и гравий. Расход воды составляет 9—10 лт. на 1 кгр. перерабатываемого сырца. В зависимости от качества очищаемой воды дают на 200 литров грязной воды 2 — 3 гр. CaO и 1 — 1,5 $Fe_2(SO_4)_3$. На заводе Gramercy применяют для очистки воды известь и сернокислый алюминий, фильтруют через песок, гравий и цеолит.

Получается чистая вода с самой незначительной жесткостью с pH = 7,6 — 7,8. На мой вопрос, какие требования предъявляют американские техники воде для рафинадного производства, директор завода ответил: „такие же, как и для питьевой воды, но жесткость должна быть меньшая". Да это и понятно: хорошая вода является одним из основных условий получения высококачественного рафинада при наименьшем выходе патоки. И в этом отношении нам следовало бы позаимствовать у американцев выработанное ими правило, по которому вода, поступающая для рафинировки сахара, должна быть безусловно чистой.

Переработка сырцов начинается с аффинации. Прошедший через дробилки сырец обрабатывают в мешалках таким количеством аффинационного оттека, чтобы консистенция массы соответствовала приблизительно консистенции утфеля, т.-е. чтобы Бр. массы был 94 — 96. После тщательного размешивания смесь направляют в центрофуги, где происходит отделение оттека и промывание сахара. Последнее, в виде общего правила для приготовления всех видов сахаров, кроме Аданта, производится холодной водой. Вода автоматически отмеривается и также автоматически в известный определенный момент опрыскивает сахар при помощи вертикальной трубки с отверстиями по всей длине, вставленной в центрофугу. Эта трубка иногда установлена так, что она получает во время заливки медленное движение вверх и вниз, для более тщательного и равномерного промывания кристаллов. Центрофуги — обычные Вестоны, внутри снабженные диском с шероховатой поверхностью для равномерного распределения утфеля при загрузке на ходу и механической лопаткой для выгрузки. Работа центрофуг полностью механизирована. Рабочему приходится только включить мотор, загрузить центрофугу, а затем выгрузить. Торможение и остановка происходят автоматически, обычно по прошествии трех минут. Стандартная продолжительность оборота центрофуги для всех видов сахаров — три минуты. На американских заводах вообще не производят деления оттеков из-под центрофуг. Но из-под аффинационных центрофуг иногда отбирают два оттека; в этом случае второй оттек возвращают на аффинацию, а первый — уваривают отдельно на низкие сорта.

Доброкачественность промытого сахара составляет 98,5—99,0. По внешнему виду он соответствует нашим лучшим желтым сахарам—блондам, но обладает несколько красноватым оттенком. Аффинированный сахар затем колеруют в горячей чистой воде до плотности 55—58 Бр. Сироп представляет собою темноокрашенный мутный раствор, со значительным содержанием взвешенных веществ. Реакция раствора 6,4—6,8 pH.

Вся суть последующих операций сводится к получению безукоризненно прозрачных и светлых сиропов. Первая колеровка, которая уваривается на сахар I-го сорта, как общее правило, должна быть совершенно бесцветной, прозрачной и с блеском. Прозрачность должно понимать не только в обычном физическом смысле этого слова, но и в физико-химическом: раствор должен быть освобожден от содержащихся в нем коллоидов, основных вредителей сахарного производства, придающих сахару сероватый оттенок и лишающих кристаллы игры и блеска. Поэтому так называемая I предварительная механическая фильтрация, на которую на наших заводах обращают мало внимания, занимает на американских заводах одно из центральных мест в общей системе очистки сока. Эта фильтрация, предшествующая костяноугольной, обязательно должна давать блестящие прозрачные сока. В этих целях в колеровочные котлы прибавляют коагулянты, которые или непосредственно задерживают мельчайшую муть, или, вступая в реакцию с известью, дают осадки, способные адсорбировать эту муть. Указанная операция, кроме того, значительно облегчает работу последующей костяноугольной фильтрации, на долю которой остается, главным образом, обесцвечивание раствора, а также адсорбирование части органического и неорганического несахара.

Самым распространенным на сахарных заводах коагулянтом является кизельгур. Естественные месторождения американского кизельгура находятся в Калифорнии. Качество разных пластов различно, но пласты сами по себе отличаются однородностью, а потому представляется возможным снабжать каждый завод кизельгуром постоянного состава. Последнее обстоятельство представляет для заводов большое удобство в том отношении, что каждый завод может выработать для себя метод работы в зависимости от качества кизельгура. В Америке сначала применяли кизельгур только в тростниковом производстве, а в настоящее время он является универсальным реактивом в рафинадном производстве, способствующим наиболее тщательному удалению коллоидов и получению блестящих фильтратов.

Сахарный Отдел Министерства Земледелия (Bureau of Chemistry and Soils), который уделяет большое внимание изучению коллоидов сахарного производства и борьбе с ними, объясняет прекрасное действие кизельгура в отношении очистки сахарных растворов следующим образом. Материалом для удаления коллоидов должен быть избран тот реактив, который сам содержит много коллоидных веществ, притом заряженных электричеством, противоположным тому, которым заряжены удаляемые коллоиды. В сахарных растворах последние заряжены отрицательным электричеством, а потому кизельгур, содержащий много коллоидных веществ, заряженных положительным электричеством, должен быть признан прекрасным коагулянтом для очистки сахарных растворов.

Приблизительные цены за тонну кизельгура: 1-й сорт—38 дол., 2-й—36 дол., 3-й—26 дол.

Кизельгур представляет собою очень тонкий, легкий порошок; 1 куб. фут весит 10 фунтов. На заводах его размешивают в воде в виде молока плотностью 15—16 Бр. и мерниками прибавляют в колеровочные котлы при температуре около 85° Ц. Количество кизельгура составляет 0,2—0,3% по весу сырца. При очень плохих сырцах расход кизельгура доходит до 1%. На большинстве южных заводов колеровку предварительно обрабатывают еще известковым молоком до щелочности 7,2—7,4 pH.

Фильтрование колеровки производится почти исключительно на прессах Светлянда или Валеца.

На одном заводе, вместо кизельгура, дают в колеровку целлулозу. Последняя поступает в завод в виде длинноволокнистого светлого картона, который на особом станке разрезывают на мелкие части. Сироп размешивают с целлулозой и смесь фильтруют на фильтрах Валеца под давлением. Получается прекрасный фильтрат, а на рамах остается слой целлулозы в 2—3 мм., который снимают пропусканием горячей воды и воздуха. Перед выгрузкой набирают фильтр горячей водой. Бывшую в употреблении целлулозу тщательно промывают на специальных барабанах, собирающих массу и отделяющих ее от воды. Промытую массу, с содержанием около 94% воды, пропускают через пресса, откуда она выходит с содержанием воды около 30% и вновь возвращается в производство. Потеря при промывании—5—8%. В среднем расход целлулозы в производстве составляет 300 ф. на 1 миллион фунтов сырца.

В последнее время подвергают также и кизельгур регенерации. Последняя производится прокаливанием при температуре 600—650° Ц. в вертикальных или горизонтальных печах. Потеря 10—15%.

На одном южном заводе дефекацию колеровки производят фосфорной кислотой в количестве 0,05% P_2O_5 по весу сырца и известковым молоком до щелочности pH = 7,6. Фосфорная кислота прибывает на завод в виде пасты с содержанием около 50% воды. По обработке колеровки разведенной пастой смесь тщательно размешивают, дают известь и пропускают смесь через особый котел, где продуванием нагретого воздуха весьма тщательно

размешивают колеровку с образующимся осадком. Известь вступает в реакцию с фосфорной кислотой и дает осадок по уравнению:

$$3\,CaO + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O.$$

Этот осадок, предполагается, адсорбирует коллоиды. Фильтрат, во всяком случае, получается блестящий. На другом заводе подобным образом обрабатывают сока вторых продуктов.

Американские техники утверждают, что после дефекации фосфорной кислотой, хотя и получаются прекрасные фильтраты, но само фильтрование чрезвычайно затруднительно, вследствие содержания в осадке клейких продуктов, замазывающих фильтры. На вышеупомянутом южном заводе, действительно, не применяют механической фильтрации, но колеровка предварительно проходит так называемые отстойники Williamson'a. Отстойник представляет собою четырехугольный ящик, на дне которого расположены обогревающие трубки, а сверху у края на уровне жидкости установлен во всю ширину обшитый резиной медленно вращающийся валик. Последний при вращении захватывает всплывающий кверху клейкий осадок и передает его вместе с частью раствора в специальный желоб, откуда грязь с осадком поступает на обыкновенные рамные фильтры, а освобожденный от осадка сок уходит по трубе у дна ящика на костяноугольную фильтрацию. Дабы осадок в отстойнике не садился на дно, а всплывал кверху, масса снизу все время подогревается паром давления 10—12 фунтов. Действие этих отстойников вполне удовлетворительное.

Из вышеизложенного видно, что колеровка перед поступлением на костяные фильтры подвергается весьма тщательной физико-химической очистке. Несмотря на это, костяноугольная фильтрация на американских заводах представляет собою мощную станцию, на которой работа проводится со свойственной американцам тщательностью. Фильтраты должны получаться обязательно прозрачные и с блеском, а первая колеровка—обязательно бесцветная. Количество находящейся в действии крупки составляет 65—100% по весу сырца. На большинстве заводов, однако, вес крупки равен весу перерабатываемого сырца. Применяют крупку исключительно в мелких зернах, в целях получения по возможности наибольшей поверхности фильтрации. Самые фильтры громадной емкости, невысокие и широкие. Обычные размеры: диаметр 10 футов, высота—20 ф. Емкость 1500 кб. ф. Вместимость около 350 мц. крупки, т. е. почти в 7 раз больше вместимости наших обычных костяноугольных фильтров. Принимая во внимание, что цикл работы фильтра всего трое суток, можно определить количество употребляемой для фильтрации крупки в 22—33% по весу распускаемого сырца, против 9—17% для наших рафинадных заводов. Расход крупки в производстве составляет около 10%, против 0,23% для наших заводов. Если принять во внимание, что колеровка еще подвергается предварительно самой строгой механической фильтрации, то ясно, что костяноугольная фильтрация, при описанных условиях мощности станций и тщательности работы, должна сопровождаться значительным эффектом. И, действительно, фильтраты поражают прозрачностью, блеском и отсутствием окрашивания.

Крупку перед загрузкой в фильтры предварительно освобождают от пыли. Загружая крупку, одновременно пускают в фильтр сироп, этим достигается более тщательное и равномерное размешивание крупки с фильтруемым раствором. Сначала фильтруют более высокие продукты, а затем—более низкие. Скорость фильтрации устанавливают заранее на основании практических и опытных данных. Промывание фильтра обычно продолжается 18—20 часов. Промои до плотности 1,0 Бр. идут в производство, после чего моечные воды спускают в канаву. Моют тщательно 10 часов. Промои с костяных фильтров и вообще прочие промывные воды выпаривают отдельно и присоединяют к сиропу соответствующего качества. Для оживления крупки нигде не применяют никаких реактивов. Оживление—исключительно

прокаливанием в печах после упомянутой самой тщательной промывки, увлекающей главную массу неорганических веществ. Органические примеси обугливаются и частью сгорают при прокаливании, так что крупка при этом обогащается содержанием углерода. Это обстоятельство, по мнению Spengler'a, несколько уменьшает активность крупки, вследствие закупоривания мельчайших пор. В зависимости от продолжительности работы и повторности регенераций, американцы различают 3 сорта крупки: высокий, средний и низкий, отличающиеся своей активностью и позволяющие известным образом маневрировать при установлении порядка фильтрования продуктов различного качества через ту или иную крупку.

В американском рафинадном производстве делаются попытки заменить животный уголь растительным. На рынке имеются 2 сорта такого угля: Сючар и Дарко (Suchar = Sugar + Char; Darco = Dark + Caal). Сючар—растительный активный уголь. Им пользуются, главным образом, тростниково-сахарные заводы, выпускающие рафинированный песок. В Соединенных Штатах имеются 2 завода, применяющие Сючар вместо костяной крупки: один завод выпускает пески, а другой—перерабатывает тростниковые сырцы на сиропы. Суточная переработка этих заводов по 900 мц. сырца. Схема работы приблизительно такова. Аффинированный сырец растворяют в сладких промойных водах до плотности около 55 Бр. Колеровку обрабатывают 1—1,5% бывшего уже раз в употреблении Сючара, нагревают до 80—85° Ц. и фильтруют через специальные патентованные фильтры Ауто. Фильтрат поступает во вторую мешалку, где плотность колеровки доводят до 60—65 Бр., и вторично обрабатывают раствор Сючаром, свежим или регенерированным, в количестве 1—1,5% по весу сырца. Фильтруют и фильтрат направляют на вакуум-аппараты. Промытый после вторых фильтров Сючар возвращают затем в первый дефекационный котел, после чего его регенерируют прокаливанием в электрической печи. Лаборатория следит за цветностью и реакцией растворов. Судя по показанным нам в лаборатории завода пробам, сахар сравнительно невысокого качества, уступающий сахарам, приготовленным на костяной крупке. Завод, выпускающий сиропы, применяет на первой дефекации: кизельгур (0,1—0,2%), фосфорно-кислый натр (0,03%) и Сючар (3% в два приема). Общий расход Сючара (потери при регенерации) 8—10% по весу сырца.

Приготовляющая Сючар фирма имеет в Нью-Йорке свою лабораторию, оборудованную необходимыми приборами для изучения работы с этим реактивом. Штат лаборатории 3 химика. В этой лаборатории мы с Ю. Д. Любченко проделали следующий опыт. Мы приготовили приблизительно 50%-ый раствор аффинированного тростникового сырца и, по доведении его температуры до 85° Ц., обработали его 2% Сючара, размешивали втечение 3 минут и фильтровали. Фильтрование шло очень быстро, а фильтрат был бесцветный. Другая проба того же аффинада была также нагрета до 85° Ц., но без обработки Сючаром. Фильтрование крайне медленное, а раствор интенсивно окрашенный. В обоих фильтратах мы, кроме обычного анализа, определили также содержание коллоидов прибором Catophoresis Apparatus. Результаты получены следующие:

	Брикс	Сахар	Добр.	Коллоиды
Осветленный	54,3	53,95	99,36	20
Неосветленный	51,3	50,80	99,03	80

Эффект от действия Сючара очевидный.

Фирма Дарко в продолжение 30-ти лет связана с химической промышленностью. Контролируя свыше 80% всей продукции, где требуется осветление, эта фирма начала последние 5 лет интересоваться активными углями, а всего три года тому назад начала ставить опыты по обработке соков свеклосахарного производства приготовляемым ею активным углем „Дарко". По

словам главного инженера, опыты в последнее производство дали определенные положительные результаты. На вопрос, есть ли Дарко растительный или минеральный уголь, мы не получили определенного ответа, но нам было указано, что это уголь из породы лигнита с содержанием около 30% золы. Показанные нам образцы белого сахара, полученного при применении Дарко, были безукоризненного качества. Фирма гарантирует качество продукции и подчеркивает, что этот сахар не дает пены при растворении в воде и при кипячении растворов, что имеет известное значение в конфектном производстве. Количество Дарко составляет 0,06% по весу сахара в соке, так что, при цене Дарко 8 центов за фунт, расходы выражаются в 0,5 цент. на 10 фунтов сахара.

Реактив представляет собою чрезвычайно легкий, мелкий, пушистый порошок. Опыты показали, что максимум эффекта от действия Дарко получается при прибавлении его к соку до выпарки, а именно, к фильтрованному отсульфитированному соку, который вместе с реактивом поступает на выпарку, проходит все корпуса, выходит в виде сиропа, сульфитируется и отделяется от угля лишь на прессах после сульфитации сиропа. Таким образом, применение Дарко находится в связи с двумя сульфитациями: жидкого сока и сиропа. Фирма утверждает, что прохождение Дарко через выпарку, не только не сопровождается загоранием ее, но наоборот, присутствие этого реактива улучшает самое кипение и этим увеличивает производительность выпарки. Вследствие малого расхода и дешевизны Дарко, не представляется нужным его оживление. Впрочем, фирма выработала конструкцию печи для прокаливания бывшего в употреблении Дарко. Применение этого реактива не требует ни изменения способа работы на заводе, ни нового оборудования. Нужен лишь сборник с мешалкой.

Профильтрованную колеровку плотности около 55 Бр. выпаривают до сиропа 60—65 Бр. Иногда на заводе имеется 3 выпарных станции: для первосортной колеровки, для низких соков и для промывных вод. В зависимости от заданной величины кристаллов, приготовляют сироп более или менее плотный. Для мелкого кристалла готовят более плотный сироп. Крупный кристалл заводят на густом сиропе, а затем переходят на менее плотный. Уваривание сиропа в вакуум-аппаратах производится обыкновенно с дачей пудры. Если же готовят специально крупный кристалл, то уваривание ведут без пудры. Вакуум—обычные вертикальные аппараты, снабженные змеевиками до $^2/_3$ высоты аппарата. Каждый вакуум-аппарат имеет отдельный конденсатор. Варят острым паром давления 3—6 атмосфер. Продолжительность варки 2—3 ч. Самое энергичное кипение поддерживается высоким давлением пара, хорошим качеством сиропов и сравнительно большой поверхностью нагрева.

Американские заводы, как общее правило, не возвращают оттеков в продукты, а обрабатывают и уваривают их отдельно на более низкие сорта. Этим значительно улучшается качество первых продуктов, нет накопления инвертного сахара, а также сохраняется тот инвертный сахар, который поступил в завод с сырцем. Низкие сорта сахара, которые в отличие от высоких, называются мягкими сахарами, содержат заметные количества инвертного сахара и влаги, а окраску имеют от слабо-канареечного цвета до темно-коричневого. Как уже было упомянуто, оттек от аффинациии уваривается также на кристалл, но часто и на сироп.

Каждый завод выпускает большое количество сортов первосортного рафинада, от пудры до крупнокристаллического, в зависимости от требований, вкусов и капризов насыщенного сахаром потребителя. Вследствие этого, высушенный сахар пропускается через ряд сит, откуда получается продукт с ровным однородным кристаллом. Главный продукт местного потребления—мелкий кристалл.

Выше было указано, что, кроме песков, некоторые рафинадные заводы выпускают также и твердые формы рафинада: кубы, таблетки и домино. Эти

формы большей частью готовят на барабанных прессах из мелкокристаллического влажного песка, тщательно промытого на центрофугах. На одном южном заводе готовят домино из литого рафинада по способу Аданта, для чего установлены 5 центрофуг с барабанами по 13 плиток в сегменте. Плитки сушат горячим воздухом в 12-ти сушках размера $12 \times 1 \times 1{,}5$ мт.

Твердые формы рафинада пакуют почти исключительно в 1—2 фунтовые картонные коробки. Песок пакуют в бочки, в мешки по 100 фунтов, хлопчатобумажные кульки по 25 ф. и 1—2 фунтовыми навесками в картонки, выложенные бумагою. Треть всего рафинада отпускается в мелких навесках. Упаковочный материал—бочки, бумажные кульки и картонки готовят сами заводы.

Развеска и упаковка сахара производятся автоматически прекрасными паковочными машинами. Расход рабочей силы здесь доведен до минимума. Машина готовит картонку, вкладывает в нее бумажную рубашку, отвешивает и насыпает сахар, заклеивает картонки, укладывает их в большие кубические картонки, заклеивает также последние и отправляет их в упаковочную.

На американских заводах проводят строгий контроль и учет производства. Лаборатория зорко следит за реакцией, прозрачностью и цветностью продуктов и за потерями сахара. Последние, повидимому, невелики. Быстрые процессы и большая скорость передвижения соков гарантируют от разложения сахара. От момента поступления сырца в завод до момента выпуска рафинада проходит не более 24 часов. Учет производства ведется по поляризации и весу выпускаемых продуктов и поступающего сырца. В суточных ведомостях регистрируют: весовые количества и анализы (поляризация и доброкачественность) сколерованных сырцов, максимум и минимум доброкачественностей аффинированного сахара, максимум и минимум бриксов и доброкачественностей аффинационных оттеков. Отдельно для дневной и ночной смены фиксируют бриксы и доброкачественности всех колеровок, промоев, сиропов и отходных промоечных вод, причем бриксы отмечаются при двух температурах: 63,5 и 170^0 F (17,5 и 77^0 Ц.). В ведомости даны бриксы, поляризации, доброкачественности и зола для всех выпускаемых сиропов в бочках; потери сахара в конденсационных водах от всех аппаратов. Наконец, дается характеристика варки каждого утфельного аппарата.

Месячные или декадные ведомости представляют средние данные о количествах и качествах полученного рафинада и сиропов по сортам, для каждого сорта: поляризация, инвертный сахар, влага, зола и разность до 100. Выводится средний анализ отдельно для рафинада и для сиропов. Подсчитывается, сколько содержится в рафинаде кристаллического сахара, инвертного и проч. То же и для сиропов. Выводится сумма всех этих составных частей по рафинаду и сиропам. Затем эту сумму сравнивают с соответствующими данными по среднему составу распущенного сырца. Разность составляет общие потери.

По имеющимся у нас отрывочным данным, потери сахара (без патоки) на заводах составляют около 0,5%. Выход сахара 97,4% на 100 сахара в сырце, т. е. из 96 поляризации сырца получается 93,5 поляризации в рафинаде и сиропах. Отсюда потеря сахара в патоке равна $100—97,4—0,5 = 2,1\%$ на 100 сахара сырца или $\sim 2,2\%$ по весу сырца.

Вот в общих чертах те особенности американского рафинадного производства, которые отличают его от европейского. Нет надобности указывать, что не все стороны рафинадного производства были доступны нашему наблюдению. Несмотря на то, что при посещении заводов мы всюду встречали любезное гостеприимство и просвещенное содействие, тем не менее, экономические условия существования данной промышленности, при наблюдающейся конкуренции между отдельными предприятиями, заставляют заводы быть откровенными лишь в известных пределах. Нам не удалось более детально ознакомиться с переработкой мягких сиропов, и мы не имели возможности более

близко подойти к качеству промежуточных продуктов, к потерям сахара вообще и на отдельных станциях—в частности. Но при всем том, ознакомление с американским рафинадным производством, дающим прекрасный питательный продукт самого широкого потребления и поставленным на началах глубокой рационализации, может дать нам некоторые указания и по вопросу об использовании американского опыта для нашей сахарной промышленности. Конечно, слишком различны требования нашего и американского рынков, чтобы можно было просто копировать американские методы работы. Но все-таки многое можно оттуда позаимствовать.

1) Общий характер работы—аккуратность и тщательность, трудовая дисциплина и высоко развитое чувство ответственности каждого работника. Отсюда равномерность и бесперебойность работы и проведение всех процессов по заранее точно установленной норме.

2) На лучших заводах прекрасно поставлена работа лаборатории, постоянно исследующей и разрешающей все вопросы, вытекающие из практики производства. Американские химики довели потери сахара до возможного минимума. И они же постоянно работают над улучшением качества продукции и удешевлением себестоимости.

3) Качество воды для производства. Заводы должны работать на чистой воде. Если мы нормируем содержание несахара в наших белых песках, в частности, содержание золы, то качество применяемой на заводах воды имеет еще большее значение для результатов производства, в виду громадных ее количеств и чрезвычайной загрязненности воды органическими и зольными веществами.

4) Безукоризненная механическая и костяноугольная фильтрация вытекает из общего характера высокой тщательности работы каждой станции и из сознания необходимости ведения борьбы с коллоидами. У нас имеются свои залежи кизельгура, которые с успехом могут быть использованы для механической фильтрации на песочных и рафинадных заводах. Этим удастся также несколько разгрузить костяноугольную фильтрацию, которая, в свою очередь, будет давать более высокие эффекты.

5) Сиропы до фильтрования должны иметь плотность не выше 55—58 Бр. Более плотные растворы хуже фильтруются, требуют большого давления и достигают меньшего эффекта.

6) Представляется более рациональным работать на мелкозернистой крупке и на более низких фильтрах.

7) Быстрое ведение процессов. Варка на остром паре. Более рациональное расположение поверхностей нагрева в целях улучшения циркуляции.

8) Автоматизация работы центрофуг не столько в целях уменьшения расхода рабочей силы, сколько с точки зрения гарантии правильности работы. Полезно снабдить центрофуги дисками для равномерного распределения массы утфеля при загрузке центрофуги на ходу.

9) По возможности избегать возвращения низких продуктов в первую колеровку или, по нашему, в рафинадный сироп.

Characteristik Properties of the Refined Sugar Manufacture in America.

by Prof. I. B. Mintz.

Summary.

The peculiarities of the refining American manufacture are:

1) Tremendous daily productivity yet subject to great fluctuations, in dependancy with the market demands.

2) Location of the factory equipment in many detached and many-storeyed buildings.

3) Presence of a water-purification station as the factory is exclusively operated by clean water.

4) Affination of the raw sugars.

5) Perfect mechanical filtration using the Kieselguhr coagulators, cellulose or the phosphates in the presence of lime. Powerful charcoal filtration.

6) Rapid operation-performance. Boiling at high pressure steam.

7) Automatization of centrifugal-operations with 3 minutes'standard length of revolution.

8) Return of run-offs to the products is excluded.

9) Attempt of replacing the animal coal by active vegetable coal.

10) Accuracy and carefulness in work. Rigid control and balance of manufacture products.

(Получена редакцией 21 июня 1929 г.)

Методы количественного определения глюкозы.

С. Т. Орловский.

Аналитическое определение глюкозы представляет сложную задачу, которая до настоящего времени не решена в окончательном виде, несмотря на большое число предложенных для этой цели методов и на наличие обширной литературы по этому вопросу. Определение глюкозы в присутствии других сахаров представляет значительный интерес не только само по себе, но и потому, что до известной степени связано с чрезвычайно важным для сахарного производства вопросом о методе определения сахарозы в продуктах (напр., рафинадного производства), содержащих немалые количества глюкозы.

Я считаю, поэтому, нелишним дать краткий обзор и сравнительную оценку главнейших, наиболее типичных и оригинальных, методов.

Все методы количественного определения глюкозы можно распределить в три группы:

1. Физические методы. К ним относятся способы определения глюкозы: а) поляриметрические, б) по удельному весу растворов глюкозы и в) рефрактометрические.

2. Химические методы: а) действие различного рода окислителей на глюкозу, б) способы получения трудно растворимых солей глюкозы, в) газволюметрические способы.

3. Методы сбраживания глюкозы (биохимические).

Задача настоящей литературной сводки заключается в том, чтобы осветить каждую из перечисленных групп описанием и сравнительной оценкой лишь наиболее типичных и оригинальных методов количественного определения глюкозы.

1. Физические методы.

Наибольшим распространением пользуются поляриметрические способы, базирующиеся, как известно, на свойстве глюкозы вращать плоскость поляризации светового луча. Определение угла вращения плоскости поляризации осуществляется при помощи поляриметров разнообразных систем, причем каждый род сахара характеризуется строго определенным углом вращения. Безводная глюкоза в $10^0/_0$ водном растворе после нескольких часов стояния имеет удельное вращение $\alpha(D) = 52{,}84^0$ при 15^0.

Значительное количество работ посвящено поляриметрическим методам определения глюкозы. Все эти работы, в основе своей имеющие один и тот же принцип, стремятся только к улучшению методики определений, и поэтому

я не вхожу в детали, а ограничиваюсь указанием литературных данных [1]). Поляриметрические методы, так же, как и остальные физические способы—рефрактометрические и основанные на определении удельных весов растворов—дают удовлетворительные результаты при анализе только одного какого-либо сахаристого вещества и при обязательном отсутствии других оптически-активных веществ. Указанное ограничение является серьезным недостатком всех физических методов, и потому на них я не останавливаюсь, а перехожу к следующей группе, которая является наиболее важной.

2. Химические методы.

Эта группа наиболее обширна. Главную часть ее составляют методы, основанные на принципе окисления глюкозы различного рода окислителями. Из окислителей часто применяются: соли окиси меди, соли окиси железа, растворы иода. Реже встречаются в качестве окислителей: соли окиси ртути, соли серебра, хромовокислые соли, растворы перманганата, бром, кислород воздуха, соли висмута.

Соли окиси меди в качестве окислителя глюкозы. Впервые соли окиси меди были предложены для количественного определения глюкозы в 1849 г. Фелингом [2]), и до настоящего времени существует более 40 рецептов для их приготовления. Обычно реакцию окисления глюкозы с помощью окисных солей меди ведут в щелочном растворе [3]), но так как ион меди при этих условиях выпадает в осадок, то необходимо, проводя реакцию в щелочной среде, одновременно удерживать медь в растворе. С этой целью было предложено несколько веществ: 1) сегнетовая соль; 2) глицерин; 3) роданистые соли вместе с углекислыми; 4) цианистый калий; 5) оксикислоты: лимонная, молочная и др.; 6) аммиак. Остановимся прежде всего на методе, при котором применяется, так называемая, жидкость Фелинга обычного состава (раствор сернокислой меди со щелочным раствором сегнетовой соли [4]). В этом случае реакция окисления глюкозы протекает следующим образом. Сперва ион меди реагирует со щелочью с образованием голубого осадка гидрата окиси меди:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Гидрат окиси реагирует с сегнетовой солью, при чем осадок растворяется и жидкость получает темносинюю окраску, образуя натрокалиевый дитартрат окиси меди:

$$\begin{matrix} NaOOC \cdot CHOH \\ KOOC \cdot CHOH \end{matrix} + Cu(OH)_2 = \begin{matrix} NaOOC \cdot CHO \\ KOOC \cdot CHO \end{matrix} \Big\rangle Cu + 2H_2O.$$

Затем происходит окисление глюкозы с образованием различных веществ (по преимуществу тартроновой кислоты, $C_3H_4O_5$ (COOH.CHOH.COOH), а часть ионов меди при этом восстанавливается и дает красный осадок закиси меди [5]). С момента образования красного осадка закиси меди дальнейший анализ глюкозы производится по нескольким направлениям:

---

[1]) Landolt. Z. d. Vereins d. deutschen Zuckerindustrie. 1891. 514; Rimbach. B. 27. 2282. Grimbert. Journal de pharmacie. V. 26. 253; Канонников. Ж. Р Ф. Х. О. 1891. 367. и B. 24. 971. Nasini und Villavecchia. B. 25. 442; Finke H. Z. f. Untersuchung der, Nahrungs-und Genussmittel. 1925. 5. 351; Trey. Z. f. ph. Ch. 22. 441.

[2]) Lieb. Annal. Bd. XXII, p. 106, 1849; Z. f. anal. Ch. 1878.755; G. J. Mulder. Восстановление медных солей посредством глюкозы впервые открыл Vogel в 1815 г. (S. Anm. 1 p. 190).

[3]) В значительной мере все то, что приводится относительно определения глюкозы, применимо также к анализу иных углеводов, которые имеют в своей молекуле—аналогично глюкозе—альдегидную группу.

[4]) Количественные отношения составных частей жидкости Фелинга меняются в зависимости от того, весовым или объемным способом определяют сах. вещ. Фелинг применял виннокислый калий, а Bödeker ввел сегнетовую соль. Раствор медного купороса называют „Фелинг I", а щелочный раствор сегнетовой соли—„Фелинг II".

[5]) Кирпично-красного цвета осадок указывает на образование гидрата закиси меди. 1 молекула глюкозы восстанавливает при этих условиях 5,13 мол. медн. купороса; или 50 mgr. глюкозы восстанавливают 100 mgr. меди.

1. Можно подвергнуть анализу выпавший осадок закиси меди. 2. Удобно также анализировать остающуюся в растворе невосстановленную (окисную) медь. Анализ красного осадка закиси меди производят: а) весовым и б) объемным методом. Оба эти метода имеют несколько вариантов. Анализ остающейся в растворе окисной меди совершается по способам: а) весовому, б) объемному и с) колориметрическому.

Анализ осадка закиси меди весовым методом. В настоящее время общепризнан весовой метод Аллина-Мейссля [1]); при этом составные части раствора Фелинга таковы:

34,63 гр. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 500 кб. см. H_2O.
173 гр. сегнетовой соли } в 500 кб. см. H_2O.
125 гр. KOH }

Сначала устанавливается приблизительное содержание редуцирующего сахара. Для этого в несколько пробирок наливают Фелинговой жидкости по 1—5 кб. см. и затем в каждую пробирку по очереди приливают все увеличивающееся количество кб. см. испытуемого раствора, кипятят и замечают, в какой пробирке наступило полное обесцвечивание раствора. Отсюда выводят заключение о приблизительном содержании сахара. После этого производят основное определение. Берут 30 кб. см. Ф. I и 30 кб. см. Ф. II, разводят 60-ю кб. см. воды, нагревают втечение 4—5 мин. до кипения, к кипящему раствору прибавляют 25 кб. см. испытуемого раствора, причем содержание сахара не должно превышать 1%. Далее кипятят ровно 2 мин., охлаждают и фильтруют выпавшую закись меди с отсасыванием через воронку Сокслета, заполненную асбестом. Весовой анализ меди далее проводят по нескольким вариантам [2]):

а) некоторые исследователи (Аллин [3]) восстанавливают закись меди в струе водорода до металла, а Брунс восстанавливает Cu_2O с CH_3OH [4]); в) другие (Farnsteiner R. [5]), Больм [6]), Prager [7]) предлагают окислять закись меди в окись и определять медь в виде окиси. Если предполагают присутствие органических веществ в осадке закиси меди, то определение ее ведут в виде окиси меди, нагревая осадок закиси и пропуская через него струю воздуха. При этом органические вещества сжигаются. В случае отсутствия органических веществ в осадке закиси меди, определение ее проводят в восстановительной струе водорода, причем получают металлическую медь. Далее по таблицам, составленным специально для весового анализа [8]) и для определенного вида редуцирующего сахара, находят содержание сахара в испытуемом растворе.

Наиболее точный [9]) вариант весового анализа осадка закиси меди предложил Кьельдаль [10]).

---

[1]) J. pr. (2) 22,55; Z. f. anal. Ch. 22,451; Z. f. Rübenzuckerindustrie. 3,230.
[2]) Z. f. anal. Ch. 1897, 531; Forschungsberichte über Lebensmittel. 2. 235. Z. f. anal. Ch. 1896, 91.
[3]) Z. f. anal. Ch. 1896, (35) 91; Journ. pr. Ch. II, 22, 55, 1880.
[4]) Z. f. offentl. Ch. 1897, H. 573.
[5]) Z. f. N. u. G. 1899, 689.
[6]) Аллин. Таблица для глюкозы. Z. f. anal. Ch. 22, 449.
[7]) Э. Вейн. „Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten".
[8]) Z. f. angew. Ch. 7, 520, 1894.
[9]) Потому, что он устраняет главные недостатки обычного весового способа Аллина-Мейссля: хорошо регулирует температуру и интенсивность нагревания и предохраняет закись меди от окисления при нагревании.
[10]) Z. f. anal. Ch. 1899. 73. К недостаткам способа Аллин-Мейссля можно отнести большую затрату времени сравнительно с объемными методами, хотя большая продолжительность весовых определений компенсируется большей точностью весовых определений. Еще отрицательные стороны указанного метода: а) адсорбция осадка фильтрующим материалом, б) окисление закиси меди кислородом воздуха при кипячении и фильтровании и др. Самым серьезным недостатком метода Аллина надо считать невозможность строго выдерживать температуру и интенсивность (нагревания) кипячения. Более подробно о недостатках всех весовых способов см. стр. 284.

Раствор Кьельдаля [1]). Состав его:

34,639 гр. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 500 кб. см. воды;
173 гр. сегнетовой и
65 гр. NaOH } в 500 кб. см. воды.

Оба раствора сохраняют отдельно, не смешивая.

Способ работы следующий: в эрленмейеровскую колбу в 150 кб. см. емкостью вводят сначала необходимое количество Ф. I. В большинстве случаев применяют 30 или 50 кб. см.; только при сильно разведенных растворах сахара берут 15 кб. см. Затем вливают отмеренное количество раствора испытуемого сахара, дополняют до 100 кб. см., пропускают через жидкость струю водорода и нагревают на кипящей водяной бане точно 20 минут. Фильтрование и взвешивание выделившейся закиси меди производят, как обычно.

С целью устранить разрушительное действие свободной едкой щелочи на сахара и продукты их окисления, Ost [2]) заменил едкую щелочь Фелинговой жидкости углекислыми щелочами. Состав раствора, предложенного Ost'ом [3]), таков:

23,5 гр. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 500 кб. см. воды;
250 гр. K_2CO_3 } в 500 кб. см. воды.
100 гр. $KHCO_3$ }

Способ работы: 100 кб. см. указанного раствора (по 50 кб. см. каждого) и 50 кб. см. раствора испытуемого сахара быстро нагревают до кипения в большом узкогорлом стакане на проволочной сетке; далее кипятят 10 мин., быстро охлаждают и фильтруют с отсасыванием через асбест. Первый раз промывают водой с небольшим количеством $KHCO_3$, затем горячей водой и, наконец, спиртом.

Хорошо высушивают осадок закиси меди, нагревают до температуры красного каления и восстанавливают в струе водорода.

Для очень малых количеств сахара Ost рекомендует раствор, содержащий менее меди, чем предыдущий:

3,6 гр. $CuSO_4$ $5H_2O$ в 500 кб. см. H_2O.
250 „ K_2CO_3 } в 500 кб. см. воды.
100,0 „ $KHCO_3$ }

Большое число химиков работали по предписанию Аллина-Соксле та [4]), не внося существенных изменений; лишь некоторые исследователи дают оригинальные варианты весового определения закиси меди. Так например, Gand [5]) дает следующий способ: 50 кб. см. Ф, Р. (по 25 кб. см. Ф. I и Ф. II) в фарфоровой чашке разбавляют 50 кб. см. H_2O и кипятят 2—3 минуты. Затем ставят чашку на кипящую водяную баню и прибавляют 25 кб. см. 1% раствора сахара. Реакция восстановления имеет место при 100°; этим должно предотвращаться разрушительное действие щелочей на сахар. Операция заканчивается через 10 мин. Декантируют жидкость, которая должна быть еще сильно голубою, и промывают выделившуюся Cu_2O декантацией так долго, пока промывная вода с фенолфталеином перестанет давать щелочную реакцию. По окончании промывания смывают закись меди кипящей водой в колбу с меткой на 20—25 кб. см. Дополняют до метки и взвешивают содержимое колбочки. Пусть „P" есть вес Cu_2O плюс жидкость, V_t объем, занимаемый водой с осадком, d — уд. вес воды при T°, при которой произ-

[1]) Z. f. anal. Ch. 1899. 73.
[2]) Z. f. anal. Ch. 1890. 29. 637.
[3]) Chemiker Zeitung. 19. 1784.
[4]) Z. f. anal. Ch. 1897, 36. 531. G. Ambühl.
Z. f. anal. Ch. 1894, 431. C. Killing.
Z. f. u. d. N. u. G. 1910, 658. H Kühl и мн. др., которые будут указаны в др. отделе.
[5]) Z. f. anal. Ch. 1895, 34, 251. G. Gand. Comptes rendus. 119, 478.

водится определение и $\Delta = 5{,}881$—удельный вес высушенной Cu_2O. Из этих данных находят P — вес закиси меди по формуле:

$$p = \frac{P - V_t \cdot d^{1})}{1 - \frac{d}{\Delta}}$$

Автор дает для своего метода таблицу, в которой указано отношение Cu_2O к глюкозе. Метод слишком мешкотный.

Объемный метод определения глюкозы по принципу Фелинг-Сокслета. Для этого метода количество составных частей Фелинговой жидкости следующее:

40 гр. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в литре воды.
200 гр. сегнетовой соли и
150 гр. едкой щелочи } в литре воды.

Предложено несколько вариантов объемного метода; из них наибольшим распространением пользуется манганометрический метод Bertrand'a [2]).

Метод основан на уравнении:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O \text{ [3])}.$$

Порядок операций следующий: нагревают до кипения определенное количество Фелингового раствора (обычно 20 кб. см. Ф. I, 20 кб. см. Ф. II и 40 кб. см. H_2O), затем приливают 20 кб. см. испытуемого раствора глюкозы (раствор редуц. сахара не должен быть крепче 1%-ного, о чем можно судить на основании предварительного грубого определения) и кипятят точно 3 мин.; дают отстояться выделившемуся осадку закиси меди и декантируют жидкость над осадком; далее взбалтывают осадок с дестилл. водой и снова декантируют; декантацию повторяют 2—3 раза; затем осадок, не переводя его на фильтр, растворяют в насыщенном растворе железо-аммиачных квасцов [4]) (обычно бывает достаточно 10—20 кб. см.) и титруют ион двухвалентного железа раствором перманганата. Если перманганат приготовлен растворением 4,98 гр. $KMnO_4$ в литре воды, то 1 кб. см. такого раствора эквивалентен 10 мгр. меди. Далее по таблицам можно рассчитать соответствующее количество редуцирующего сахара.

Способ Bertrand'a, несмотря на широкое распространение в лабораториях, имеет несколько недостатков: а) конец фильтрования перманганатом закисного железа иногда очень неясен, вследствие появления бурого окрашивания в титруемой жидкости, б) отсутствует точная зависимость между количеством глюкозы и выпавшей закисью меди; другие недостатки будут указаны при общей оценке всех методов, основанных на применении солей окиси меди (стр. 284).

Интересный вариант объемного определения глюкозы предложил Geduldt [5]). Этот вариант основан на след. реакции:

$$Cu_2O + 2AgCl \text{ (аммиачный раствор)} = CuCl_2 + CuO + 2Ag.$$

Закись меди, под влиянием аммиачного раствора хлористого серебра, превращается в хлорид и оксид меди; образовавшийся хлорид меди титруют азотнокислым серебром. Конец реакции при титровании узнают капельным методом, внося каплю титруемого раствора на чистую медную пластинку; при этом появляется сине-серое пятно, лишь только будет избыток $AgNO_3$. Для

---

1) $\frac{P}{\Delta} = v$ (объем Cu_2O); $\frac{P - p}{d} = v_t - v$ (объем воды).

2) Bl. (4) 35, 1285. 1906; Z. f. Untersuchung der Lebensmittel. 1925. 3. 181.

3) Реакция дана Фр. Мором, метод введен Max-Müller'ом и хорошо разработан Bertrand'ом.

4) 50 гр. железо-амм квасцов и 25 кб. см. крепкой H_2SO_4 (уд. в. = 1,84) растворяют в литре дестил. воды.

5) Z. f. anal. Ch. 1891, 30, 61.

приготовления аммиачного раствора хлористого серебра осаждают 50 гр. $AgNO_3$ соляной кислотой, осадок хорошо промывают и растворяют в 500 кб. см. крепкого аммиака. Раствор $AgNO_3$ готовят растворением 47,22 гр. $AgNO_3$ в литре H_2O.

К оригинальным вариантам объемного определения осадка закиси меди надо отнести также способ Hadjieff'a [1]). Автор экспериментально установил, что наличие медного купороса не вредит при титровании серной кислоты посредством бикарбоната натрия в присутствии метилоранжа, и на этом факте обосновал свой способ. Своим методом Гаджиев стремился, прежде всего, сделать излишней затруднительную и мешкотную операцию высушивания и взвешивания аллиновской трубки. Последовательность операций у Гаджиева такая: сначала он получает закись меди, как обычно по Аллину-Мейсслю (см. стр. 277). Полученную закись меди растворяет в смеси, состоящей из 5,0n H_2SO_4 и 0,25n H_2O_2 по уравнению:

$$Cu_2O + 2H_2SO_4 + H_2O_2 = 2CuSO_4 + 3H_2O.$$

(Титр смеси $H_2SO_4 + H_2O_2$ должен быть установлен заранее по бикарбонату натрия с метилоранжем). Затем Гаджиев титрует избыток смеси $H_2SO_4 + H_2O_2$ бикарбонатом натрия в присутствии метилоранжа [2]).

Вычитанием последнего количества из общего количества примененной смеси ($H_2SO_4 + H_2O_2$) для растворения осадка, получают число кб. см. смеси ($H_2SO_4 + H_2O_2$), которое было израсходовано на растворение закиси меди, это число умножают затем на 0,015378 (1 кб. см. смеси отвечает 0,015378 гр. меди) и получают количество меди в осадке закиси меди. Для расчета глюкозы можно пользоваться таблицей Аллина.

Определение меди в растворе. Как было упомянуто раньше, анализ остающейся в растворе окисной меди [3]) производится по способам: весовому, объемному и колориметрическому.

Весовой метод. К нему можно отнести все варианты определения меди в растворе путем электролиза [4]). Никаких преимуществ перед уже упомянутым весовым методом Аллина-Мейсслю (стр. 277) этот способ не имеет, так как главная часть определения—получение закиси меди—производится обычным путем с Фелинговой жидкостью.

Объемный метод. В последнее время очень часто пользуются иодометрическим способом для определения остающейся в фильтрате окисной меди [5]). Иодометрическое определение производится по методу de-Haen'a [6]) и основано на уравнении:

$$2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + J_2 + 2K_2SO_4.$$

По этому методу работали и работают очень много исследователей, которые обычно пользуются следующими предписаниями Schoorl'я [7]). Предварительно устанавливают титр Фелинговой жидкости. Для этого 10 кб. см. Ф. I и 10 кб. см. Ф. II кипятят втечение 2-х мин. на сетке в эрленмейеровском стакане и после охлаждения прибавляют 3 гр. KJ, растворенных в 50 кб. см. воды, и 10 кб. см. 20% раствора H_2SO_4; через 5 мин. титруют (при непрерывном помешивании) выделившийся иод гипосульфитом. К концу титрования вливают 2 кб. см. крахмального клейстера. Титрование заканчивают в момент

---

[1]) Z. f. Unters. der Lebensm. 1928, 55, 655.

[2]) . . . . Когда титруют избыток серной кислоты после растворения закиси меди в смеси $H_2SO_4 + H_2O_2$, то титрование бикарбонатом натрия происходит в присутствии медного купороса, причем последний не вредит титрованию, и это обстоятельство дало возможность Гаджиеву выработать свой метод.

[3]) А по ней и глюкозы.

[4]) Mon. Scientif. 1897, S. 838; Pharm. Centralhalle. [N. F.] 19, 151.
Z. f. anal. Ch. 1899, 777. P. Tarulli, Форманек и др.

[5]) С целью определения глюкозы = Lehmann. C. 1910. 1812. I.

[6]) Этот метод рекомендован Buisson'ом, разработан Schoorl'ем.

[7]) Z. f. angew. Ch. 1899, 633; Z. f. anal. Ch. 56, 191, 1917; 12, 481. 1915. Chem. Wenkblad

исчезновения синего окрашивания и появления молочно-желтого (от Cu_2J_2). 1 кб. см. $\frac{n}{10}$ раствора $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ отвечает 6,36 мгр. Cu. После того, как титр Фелинговой жидкости установлен, производят точно таким же способом анализ испытуемого раствора сахара.

Разница определений дает количество миллиграммов меди, соответствующее количеству редуцирующего сахара. Для упрощения расчетов предложены таблицы. Подробнее о иодометрическом определении редуцирующих сахаров будет сказано в главе о иодометрии (стр. 287).

Volhardt рекомендует определять окисную медь Фелингова раствора (после осаждения закиси меди) посредством раствора роданистого аммония в присутствии (насыщенной, водной) сернистой кислоты. При этом из раствора осаждается нерастворимая роданистая медь закиси по уравнению:

$$2CuSO_4 + 2NH_4CNS + SO_2 + 2H_2O = Cu_2(CNS)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Избыток роданистого аммония титруют азотнокислым серебром. Этот метод Volhardt'a дает хорошие результаты, что видно из работ Arnold'a [1]).

Litterscheid и Bornemann [2]) выработали оригинальный, но громоздкий вариант объемного метода определения глюкозы: они применяли мышьяковистую кислоту. Принцип следующий: после обработки Ф. Р. определенным количеством редуцирующего сахара и кипячения выпадает осадок закиси меди. Остающаяся часть окиси меди выделяет в кислой среде иод из иодистого калия. Свободный иод в уксусно-кислом растворе частично окисляет мышьяковистую кислоту. Избыток последней титруют иодом. Этот принцип основывается, таким образом, на следующих двух уравнениях:

$$\text{I. } 4(CuSO_4 \cdot 5H_2O) + 8KJ = 2Cu_2J_2 + 4K_2SO_4 + 4J.$$

$$\text{II. } AS_2O_3 + 4J + 2H_2O = AS_2O_5 + 4HJ.$$

Способ работы такой: сначала вливают 50 кб. см. $CuSO_4$ (49,948 гр. на LH_2O), потом 20 кб. см. обычного раствора сегнетовой соли в медную колбу на 200 кб. см. и нагревают до кипения; затем сюда же вливают 25 кб. см. испытуемого раствора глюкозы (раствор не должен быть крепче 1%) и кипятят 2 мин. В кипящую жидкость вливают 50 кб. см. мышьяковистой кислоты (9,9 гр. в литре) и затем 30 кб. см. $CH_3 \cdot COOH$ (96%). Охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения прибавляют отдельными порциями (всего 6—8 порций) 7 гр. KJ при энергичном встряхивании и после каждой порции ждут растворения и исчезновения окраски от иода. Когда весь KJ прибавлен, дополняют объем колбы до 200 кб. см. и встряхивают содержимое ее еще 10 мин. Затем фильтруют в колбу на 100 кб. см. до метки и переносят эти 100 кб. см. в Бехеровский стакан или колбу Эрленмейера. Нейтрализуют 25%-ным NaOH в присутствии фенолфталеина почти всю уксусную кислоту; оставшееся небольшое количество ионов уксусной кислоты точно нейтрализуют при помощи $NaHCO_3$ и прибавляют еще около 5 гр. $NaHCO_3$. После разведения жидкости до объема в 400—500 кб. см., титруют $\frac{n}{10}$ раствором иода в присутствии крахмального клейстера. 1 кб. см. $\frac{n}{10}$ раствора иода (12,685 гр. в 1000 кб. см.) соответствует 0,5 кб. см. раствора AS_2O_3 и 0,00636 гр. меди. Каждые 0,00636 гр. меди отвечают 0,00327 гр. глюкозы.

Колориметрические методы. Значительный интерес по своей простоте и удобству представляют колориметрические методы определения глюкозы [3]). Эти методы применяются главным образом для определения

[1]) Z. f. anal. Ch. 1881, 231.
[2]) Z. f. U. d. N. u. G. 1910. 91. Z. angew. Ch. 1909. 22. 2423—2427.
[3]) Ann. Chim. anal. 3,329; Z. f. U. d. N. u. G 2,659; Z. f. anal. Ch 4,187; Z. f. anal. Ch. 33,224; Ж. хим. Пром. 1927, №№ 6—7.

окисной меди в фильтрате после удаления осадка закиси меди. Существует несколько вариантов этого метода [1]).

1) С NH_3 [2]). К Фелинговому раствору прибавляют большой избыток NH_3 и затем этот аммиачный раствор титруют до обесцвечивания при 80° сахарным раствором. Принцип этого способа заключается в следующем. Если прилить к Фелинговой жидкости избыток аммиака, то окись меди остается в растворе, принимающем темно-голубую окраску, обусловленную содержанием комплексного соединения окисной меди с аммиаком. Последнее восстанавливается далее определенным количеством редуцирующего сахара, причем образуется бесцветная жидкость, содержащая комплексное соединение закисчой меди с аммиаком. Колориметрические методы особенно пригодны для технических целей, где не требуется большой точности. Фролов и Светляков [3]) дают свой вариант колориметрического метода определения редуцирующих сахаров. Решающее значение здесь имеет та или иная система колориметра. Для колориметрического определения окисных солей меди авторы считают наиболее подходящим колориметр системы Bock-Benedict'a [4]).

2) С CN_3 *солями*. Способ определения редуцирующих сахаров по Stolle [5]) можно отнести к числу „колориметрических", потому что с его помощью можно установить момент полного обесцвечивания цианистым калием синего аммиачного раствора окиси меди. При этом происходит реакция с образованием медистосинеродистого калия по уравнению:

$$2[Cu(NH_3)_4]SO_4, H_2O + 9KCN = [Cu_2(CN)_8]\begin{matrix}K_3\\NH_4\end{matrix} + NH_4CNO + 2K_2SO_4 + 6NH_3 + H_2O.$$

Детальнее реакция протекает следующим образом: а) сначала отщепляется NH_3 от комплекса меди с аммиаком с образованием желтого осадка цианистой соли окиси меди:

$$2[Cu(NH_3)_4](SO_4), H_2O + 4KCN = 2Cu(CN)_2 + 8NH_3 + 2K_2SO_4 + 2H_2O;$$

б) образовавшаяся цианистая соль окиси меди распадается на цианистую соль закиси меди (белый осадок) и дициан:

$$2Cu(CN)_2 = Cu_2(CN)_2 + (CN)_2;$$

в) далее цианистая соль закиси меди растворяется в избытке цианистого калия, образуя медистосинеродистый калий (бесцветное соединение):

$$Cu(CN)_2 + 6KCN = [Cu_2(CN)_8]K_6.$$

В одной порции колориметрически определяют количество меди Фелингова раствора, который не подвергался восстановлению раствором глюкозы. Другую порцию жидкости Фелинга предварительно обрабатывают раствором глюкозы при кипячении и затем определяют медь колориметрически по Stolle-Perkes'y. Разницу этих двух определений пересчитывают на сахар по соответствующим таблицам. По этому методу работали также Bohle [6]), Gerard [7]) и др.

---

[1]) С целью облегчить классификацию многочисленных методов определения глюкозы, я в данном случае называю „колориметрическими" не только такие методы, при которых сравнивают окраску испытуемого и стандартного растворов, но также методы, при которых об окончании реагирования судят по появлению или исчезновению окраски в растворах с испытуемой жидкостью.

[2]) Chemical News. Pavy. 39. 77; 71, 235; Z. f. Rübenzuck.-Ind. 34, 165.
Z. f. anal. Ch. Peska. 1895. 34. 165 (пропускать H_2 или наливать парафин).
Z. f. anal. Ch. 19,98. Z. f. anal Ch. 22,447

[3]) „Хим. Промышл." за 1927 г. №№ 6, 7, также еще в J. of biol. Chem. 1918. August.

[4]) Кроме „Хим. Пром.", J. of biol. Chem. 1918. VIII.

[5]) Handbuch f. Zukerfabriks-Chemiker. 123. Способ предложен Parkes'ом, рекомендован Stolle.

[6]) Z. f. U. d. N. u. G. 1910. 274.

[7]) Z. f. anal. Ch 1894. 33. 224; Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Dis. 1911. 29. 71.

3) *С роданистыми солями.* В качестве примера можно указать метод Bang'a [1]), который основан на следующем факте: известно, что ион меди дает с группой родан („CNS"), соединения, из которых белая роданистая медь закиси $Cu_2(CHS)_2$ (Kupferrhodanür) совсем нерастворима в воде и кислотах, но легко растворяется в щелочах. Поэтому понятно, что если мы смешаем раствор роданистого калия с Ф. Р., то при (дальнейшем) восстановлении из нее не будет выпадать Kupferrhodanür, потому что раствор Фелинга содержит едкую щелочь. Bang нашел, что осаждение роданистой меди закиси происходит, если раствор не содержит едких щелочей, а лишь карбонаты. Таким образом, если смешать, например, раствор Сольдаини, содержащий углекислую медь и бикарбонат калия, с раствором роданистого калия, то при восстановлении окисной меди раствором глюкозы выделяется белый осадок Kupferrhodanür, $Cu_2(CNS)_2$, а не красный осадок закиси меди. Выделение $Cu_2(CNS)_2$ происходит количественно. Но если применять избыток роданистого калия, KCNS, то Kupferrhodanür, $Cu_2(CNS)_2$, при восстановлении не выпадает, потому что избыточное количество роданистого калия удерживает Kupferrhodanür в растворе в виде бесцветного комплексного соединения. Восстановительный процесс [2]), несмотря на то, что роданистая медь не выпадает в осадок, совершается, как обычно, пока раствор не сделается, наконец, вполне бесцветным и прозрачным. При таких условиях, т. е., когда мы имеем в растворе одновременно соль окиси меди, углекислые соли щелочных металлов, роданистый калий в избытке, и начинаем титровать все это раствором глюкозы, то происходит постепенное обесцвечивание жидкости, и момент полного обесцвечивания голубого раствора меди можно считать окончанием реакции. Раствор для определений глюкозы по Bang'y должен содержать в литре:

12,5 гр. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
250,0 „ K_2CO_3,
50,0 „ $KHCO_3$ и
200,0 „ KCNS

Карбонат, роданид и бикарбонат калия можно сохранять вместе.

По колориметрическому методу с применением роданистых солей работал ряд исследователей, в том числе Fillinger [3]), который внес много улучшений в технику определений.

Здесь уместно указать *колориметрический метод определения глюкозы,* (а также редуцирующих сахаров вообще) *без применения Фелинговой жидкости.* Этот способ описан в различных журналах [4]) и основан на след. принципе: при нагревании раствора глюкозы с пикриновой кислотой и щелочью появляется красно-коричневая окраска раствора, причем интенсивность окрашивания находится в прямой зависимости от количества растворенной глюкозы. Это окрашивание происходит потому, что редуцирующие сахаристые вещества в щелочном растворе восстанавливают пикриновую кислоту в пикраминовую:

$$C_6H_2(NO_2)_3OH \longrightarrow C_6H_2NH_2(NO_2)_2OH.$$

На этом принципе Bernhard обосновал свой метод определения редуцирующих сахаров в физиологических жидкостях. Benedikt и Osterberg детально разработали этот метод. Willaman и Davison по этому методу количественно определяли глюкозу, фруктозу, мальтозу, маннозу, галактозу, рамнозу, лактозу, арабинозу и ксилозу. Большая простота методики, быстрота определений и удобство манипуляций,—отличительные черты колориметрических методов при первом на них взгляде, но все колориметрические методы слишком субъективны и поэтому не отличаются большой точностью.

[1]) Bioch. Z. 2, 271; 46, 611 (1907). Есть несколько работ по этому способу.

[2]) При приливании раствора глюкозы к смеси окисной меди, углекислой щелочи и избытка KCNS.

[3]) Z. f. Untersuchung der Nahrungs—und Genussmittel. 1911. 605.

[4]) Z. f. Z. 1924. 816; Z. d. Ver. d. d. Z.-Ind. LXXVI; B. 1926. 273.
Z. f. Unfersuchung der Lebensmittel. 1928. $^2/_3$. 193.
Moniteur scientifique. III. 13. 939.

При близком знакомстве с методами количественного определения глюкозы, основанными на применении окисных солей меди, приходится удивляться большому количеству предписаний для замены отдельных составных частей жидкости Фелинга. Это, очевидно, вызвано стремлением достичь постоянных, устойчивых результатов при работе с Фелинговой жидкостью. Целый ряд обстоятельств отрицательно отзывается на окончательных результатах определения глюкозы с помощью жидкости Фелинга. Основной недостаток всех способов определения редуцирующих сахаров при помощи щелочных растворов окисных солей меди заключается в том, что отношение между количествами восстановленной меди, с одной стороны, и количествами имеющегося налицо редуцирующего сахара, с другой, не есть величина постоянная, это отношение не укладывается в рамки стехиометрии. Этим обстоятельством объясняется обилие таблиц (для каждого отдельного вида сахара существует своя особая таблица), предложенных для расчета углеводов (вообще, и глюкозы, в частности) и постоянное подчеркивание всеми исследователями необходимости работать при одних и тех же условиях и всегда строго придерживаться их. Почему же нет постоянства, закономерности в отношениях между количеством редуцирующих сахаров и количеством восстановленной меди? Прежде всего необходимо отметить, что при различной продолжительности и интенсивности кипячения реагирующих растворов получаются различные результаты. Затем, смотря по тому, действует ли глюкоза на раствор с большим содержанием меди или на бедный медью раствор, получаются неодинаковые результаты. Различия могут достигать 6—7% [1]). Отрицательно отзывается на результатах также разведение испытуемых растворов сахара до 1%. Это разведение необходимо при всех способах [2]). На точности определений вредно отзывается также избыток едкой щелочи. Причины химического характера: а) нельзя процесс окисления остановить на определенной (стадии) фазе; б) продукты окисления принимают участие в реакции и усложняют картину. Эти последние два обстоятельства я считаю наиболее важными, так как устранение их представляет непреодолимые трудности.

Соли окиси ртути в качестве окислителя. Кроме окисных солей меди, иногда применяют, в качестве окислителя растворов глюкозы, соли окиси ртути. Здесь также предложен ряд вариантов. Так, еще в 1878 году Hager [3]) рекомендовал для количественного определения глюкозы раствор уксуснокислой ртути с NaCl. Глюкоза восстанавливает ртуть до одновалентного иона и выделяющаяся каломель определяется весовым путем. Состав раствора:

30 грам. красной окиси ртути; 30 грам. уксуснокислого натра; 25 грам. крепкой уксусной кислоты, 50 грам. NaCl.

Все растворы доводят до литра и сохраняют в темноте. Определение по Hager'y производится так: раствор глюкозы смешивают с избытком реактива, затем кипятят на сетке или на водяной бане до полного выделения каломели. Необходимо, чтобы жидкость во время кипения оставалась кислой, потому что в противном случае рядом с каломелью выделяется металлическая ртуть, и осадок получается не белого, а серого цвета. Реакция считается законченной, если после 1—2 часов кипячения отдельные, взятые из раствора капли не будут давать мути с аммиаком.

2 экв. глюкозы требует 18 экв. окиси ртути и дают 9 экв. каломели, или 1 гр. глюкозы требует 5,4 гр. HgO и дает 5,88 гр. каломели.

Метод Knapp'a [4]) основан на том факте, что щелочный раствор цианистой ртути полностью восстанавливается при определенных условиях в

[1]) Z. f. anal. Ch. 1879, XVIII. 348. Ch.-Z. 1878, 218, 236.

[2]) Z. f. anal. Ch. 34, 628. Gand определял различные сахара без предварительного разведения, причем конц. сх. колебалась в пределах 0,1—10,0%. Gand дал несколько уравнений для расчета сахаров при различных разведениях.

[3]) Z. f. anal. Ch. 1878, 380. Pharm. Centralhalle. 18, 313.

[4]) Z. f. anal. Ch. IX. 395; Z. f. anal. Ch. 34. 126; A. 154. 252. 1870. 154. 252.

металлическую ртуть посредством кипячения с раствором глюкозы, и вообще, с растворами редуцирующих сахаров. Раствор готовят следующим образом: 10 гр. хим. чистой $Hg(CN)_2$ растворяют в воде, приливают 100 кб. см. NaOH (уд. в. = 1,145) и разводят до литра. Титрование производят в таком порядке: вливают 40 кб. см. щелочного раствора цианистой ртути в фарфоровую чашку, нагревают до кипения и приливают 0,5% раствора сахара пока вся медь не перейдет в осадок. Эмпирически установлено, что наиболее точные результаты можно получить при следующих отношениях реагентов: разбавляют щелочной раствор цианистой ртути так, чтобы 100 кб. см. его соответствовали 50 мгр. глюкозы; затем постепенно при кипячении вливают раствор глюкозы в раствор цианистой ртути [1]) до момента, пока вся ртуть не перейдет в осадок. Этот момент, по Sachsse'y [2]), определяют следующим приемом: в маленькую фарфоровую чашечку вносят несколько капель $SnCl_2$, затем сюда же вводят 2 капли реагирующего раствора; в результате образуется серый порошок металл. ртути [3]). Один гр. глюкозы восстанавливает 497,5 кб. см. раствора Knapp'a.

Sachsse [4]) рекомендует для определения глюкозы раствор иодистой ртути такого состава: 18 гр. HgJ_2 растворяют в 25 гр. KI и H_2O, прибавляют затем 80 гр. KOH и разбавляют водой до литра. Техника определения следующая: 40 кб. см. упомянутого раствора нагревают в чашке до кипения и приливают из бюретки раствор глюкозы, пока вся ртуть не восстановится. Чтобы узнать это, вносят время от времени каплю реагирующего раствора в раствор $SnCl_2$ в едком натре. Если в растворе есть еще ртутная соль, появляется черный или коричневый осадок. 1 гр. глюкозы восстанавливает 302,5 кб. см. раствора Sachsse. Методы с окисными солями ртути редко применяются в лабораторной практике. Главный их недостаток заключается в том, что отношение между количеством редуцирующего сахара, с одной стороны, и количеством восстановленной ртути, с другой, не есть постоянная величина. Поэтому растворы Knapp'a и Sachsse, как указал Сокслет [5]), не имеют никакого преимущества в смысле точности результатов перед раствором Фелинга. Кроме того, ртутные соли ядовиты. Применение растворов с ртутными солями бывает иногда полезным при определении смеси двух редуцирующих сахаров. Для решения этой последней задачи комбинируют методы Knapp'a или Sachsse с другими, напр., с методом Аллина, поляриметрическим Бертрана, и др.

Иодометрическое определение глюкозы. Иодометрические определения введены в химию сахаристых веществ давно и в настоящее время имеют тенденцию занять одно из первых мест (среди иных методов) в силу большой точности, быстроты определений и простоты аналитических приемов. Предложено значительное количество вариантов иодометрического метода для определения углеводов; необходимо поэтому, для удобного распределения богатого фактического материала, оттенить два основных направления иодометрических определений.

1-ое направление, или вариант A, заключает методы непосредственного окисления углеводов щелочными растворами иода; II-ое направление, или вариант B, объединяет „непрямые" иодометрические способы, при которых применяются кислые растворы иодистого калия.

Вариант A. Методы непосредственного окисления иодом можно применять только к таким углеводам, которые в своей молекуле заключают группы, способные окисляться. К таким группам в углеводах прежде всего

[1]) J. pr. Ch. [2] 26, 85. 95.
„ „ „ „ 21, 300.
[2]) Z. f. anal. Ch. 16, 121.
[3]) $2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$ и $Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2$.
[4]) Z. f. anal. Ch. 16, 121.
„ „ „ „ 1877 г. 1087.
[5]) Z. f. anal. Ch. XX. 425.

относится альдегидная. Следовательно, глюкоза и аналогично ей все альдозы (галактоза, манноза, арабиноза, ксилоза, рамноза) могут непосредственно окисляться растворами иода и дают при этом соответствующие одноосновные кислоты. Если на глюкозу действовать растворами иода в щелочной среде, то она окисляется до глюконовой кислоты, причем окислителем здесь фактически служит гипойодид [1]), а не иод, что видно из уравнения окисления:

a) $2J + 2\,NaOH = NaOJ + NaJ + H_2O$.

b) $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot C \lessdot^{O}_{H} + NaOJ = NaJ + CH_2OH\ (CHOH) \cdot COOH$ [2])

Два атома иода, таким образом, окисляют одну молекулу глюкозы. Необходимо придерживаться целого ряда условий, чтобы заставить реакцию протекать по указанному уравнению. Прежде всего надо избегать наличия свободной щелочи, так как при избытке последней процесс окисления не останавливается на образовании глюконовой кислоты, но продолжается далее. С целью устранить вредное влияние свободных едких щелочей, ее заменяют аммиаком, или солями, показывающими щелочную реакцию: бурой, карбонатами, фосфатами и др. По Romijn'y [3]), например, для непосредственного окисления глюкозы лучше всего пользоваться раствором, „бура-иод" такой концентрации: в 25 кб. см. раствора должно содержаться 1 гр. буры и такое количество иода, которое эквивалентно (приблизительно) 30—33 кб. см. $\frac{n}{10}$ раствора гипосульфита. Большое влияние на результаты иодометрических определений (по варианту А), помимо наличия свободной щелочи, оказывает температура, поэтому некоторые исследователи рекомендуют вести опыты в термостате при 25°. Степень разведения реагирующих растворов также играет значительную роль. При больших разведениях получаются мало удовлетворительные результаты, вследствие гидролитической диссоциации щелочных солей. Примесь различных солей к реагирующим растворам частично изменяет результаты. Kolthoff [4]) подверг исследованию ряд веществ, которые могли оказывать влияние на точность результатов анализа, и дал таблицу поправок. Он нашел наилучшим следующий способ работы: к 10 кб. см. раствора глюкозы (раствор ее не должен быть крепче 1%) приливают 25 кб. см. $\frac{n}{10}$ раствора йода и затем медленно, при частом взбалтывании, приливают 30 кб. см. $\frac{n}{10}$ раствора NaOH [5]). После 5—10 мин. стояния в закрытом сосуде, раствор подкисляют разбавленной H_2SO_4 или HCl и титруют остаток иода $\frac{n}{10}$ раствором гипосульфита. 1 кб. см. израсходованного $\frac{n}{10}$ раствора иода отвечает 9,0 мгр. глюкозы.

Существенным недостатком первых предписаний для окисления иодом была слишком большая продолжительность реагирования, которая в опытах Romijn'a, например, достигала 16—20 час. Этот недостаток был устранен Willstätter'ом и Schudel'ем [6]). Последние исследователи применили большой избыток иода (от $1^1/_2$ до 4-хкратного) и этим уменьшили продолжительность реакции до 15—20 мин. и придали, таким образом, опытам практически приложимую форму. Несколько практических указаний относительно

[1]) Z. f. anal. Ch. 1897, 36, 349.

[2]) На холоду иод, аналогично другим галоидам, реагирует со щелочью, давая гипойодид; при нагревании галоиды с едк. щелочами образуют $NaJO_3$, $NaBvO_3$ и $NaClO_3$.

[3]) Z. f. anal. Ch. 1897. 36. 349.

[4]) B. 1923. 45. 141. Z. f. U. d. N. u. G. 45. 131 и 141; Analyst. 49. 2—24.

[5]) Кроме NaOH, Kolthoff применял для реакции также и соду (для отдельных определений он брал 15 кб. см. 2n раствора Na_2CO_3). В этом случае увеличивалась продолжительность окисления и достигала 30 мин.

[6]) B. 1918 51. 780; Z. des V. d deutschen Z.-Ind. 1919. 69. 159.

необходимого количества едкой щелочи при прямых иодометрических определениях глюкозы дают A. Voorhies и A. M. Alvarado [1]).

Предписания для производства определений при помощи растворов иода часто находятся в противоречии между собою. Некоторые исследователи пытались устранить эти разногласия. Так, Hinton и Macara [2]), после исследования большого числа вариантов и техники иодометрических определений, выработали следующий способ проведения опытов, как наилучший:

Потребное количество сахара растворяют и разводят до 50 кб. см.; затем прибавляют 40 кб. см. 0,05 n. раствора иода и 5 кб. см. 0,5 n. раствора NaOH; оставив стоять 10 мин. при 17,0°, подкисляют потом 5 кб. см. $2nH_2SO_4$ и тотчас титруют 0,05 n. раствором $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Декстроза при этом дает глюконовую кислоту. При указанных условиях на 1 гр. декстрозы надо израсходовать для окисления ее 1,41 гр. иода.

2-ое направление иодометрических определений объединяет „непрямые" иодометрические методы, при которых применяются кислые растворы иодистого калия. Следовательно, эти последние методы предполагают наличие в реагирующем растворе глюкозы какого-либо окислителя. Обычно в таких случаях, в качестве окислителя глюкозы, применяют растворы солей окиси меди. Таким образом, предварительно раствор глюкозы (не крепче одного 0/0) обрабатывается определенным количеством Фелинговой жидкости. При этом часть меди подвергается восстановлению до закиси Cu_2O. На остающуюся в растворе окисную медь действуют раствором иодистого калия в кислой среде. Реакция протекает по уравнению:

$$2CuSO_4 + 4KJ = 2K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2 \text{ [3])}.$$

Выделившийся иод титруют гипосульфитом в присутствии крахмального клейстера до исчезновения синего окрашивания и появления молочно-желтого (от Cu_2J_2). 1 кб. см. $\frac{n}{10}$ раствора гипосульфита отвечает 6,36 мгр. меди. Далее при помощи таблиц можно рассчитать количество редуцирующего сахара. По этому методу работало большое число исследователей [4]), которые обычно придерживаются предписаний Schoorl'я [5]). О методике иодометрического определения (см. стр. 280). Чтобы при иодометрических определениях с применением кислых растворов иодистого калия (по варианту B) получить удовлетворительные результаты, необходимо выполнять ряд условий. Прежде всего не следует в большой степени разводить реагирующие растворы, потому что выделение иода в этом случае будет происходить очень медленно. По мнению Traube [6]) это явление—постепенное выделение иода—можно объяснить тем, что при взаимодействии иодистого металла и медного купороса сперва образуется растворимая GuJ_2 (Kupferjodid), которая, вообще, не существует в устойчивом состоянии, и только в сильно разведенных растворах сохраняется неразложенной, но в крепких растворах разлагается на Cu_2J_2

[1]) Chem. Z. 1924 Bd. 1. № 19. 2400.

[2]) Die deutsche Zuckerindustrie. 1927. 896.
Industrial and Engineering Chemistry. Bd. 19. № 7.

[3]) Bull. Ass. des Chim. de Sucr, том 20, № 4. Идею иодометрического определения остающейся в растворе окисной меди впервые предложил Lehmann. Реакция предложена de-Haen'ом, рекомендована Buisson'ом и хорошо разработана Schoorl'ем.

[4]) Z. f. angew. Ch. 1899. 633. Schoorl. Z. f. anal. Ch. 37. 22. Riegler. Bull. de la Soc. Ch. XX. 22. 926. Maquenne определял окисную медь иодометрически без предварительного отфильтровывания закиси меди. Метод Schoorl'я улучшен и разработан для определения очень малых количеств редуцирующих сахаров Auerbach'ом и Bodländer'ом. Z. f. U. d. N. u. G. 1925. 3. 181; Z. f. U. d. Lebensmittel. 1928. 5. 55; Z. f. angew. Ch. 1923. 36. 602.

[5]) Z. f. angew. Ch. 1899. 633.

[6]) Berl. B. 1884. 1064.

(Kupferjodür) и иод и тем быстрее, чем раствор крепче. Это можно представить след. уравнением:

$$2CuSO_4 + 4KJ = \underbrace{Cu_2J_2 + J_2}_{\text{в крепких растворах} \;\uparrow\; \text{при разбавлении} \;\downarrow} + 2K_2SO_4.$$

$$2CuJ_2.$$

Действительно, если смешать сильно разведенные растворы, например, $^1/_4\%$ раствор иодистого калия с $1^0{}_0$ раствором медного купороса, то слабо желтое окрашивание от выделившегося иода наступает лишь спустя час. Смесь $^1/_{20}{}^0{}_0$ раствора иодистого калия с $1^0{}_0$ раствором медного купороса даже через 24 часа не показывает выделения иода. Обычно, при иодометрических определениях для каждого титрования стремятся получать объем реагирующих растворов приблиз. в 100 кб. см., причем по Kolthoff'y кислотность раствора перед титрованием не должна превышать 20 кб. см. 4n кислоты на каждые 100 кб. см. Необходимость регулировать концентрацию водородных ионов в растворах при иодометрических определениях представляет 2-ое важное условие, которое должно быть соблюдено, если желают получить удовлетворительные результаты.

При непосредственном окислении глюкозы растворами иода с одинаковым успехом можно поступать по предписаниям или Kolthoff'a или Hinton'a и Macara. Методы непосредственного окисления растворами иода привлекают своей простотой и удобством, но имеют ограниченное применение, так как могут быть использованы только для альдоз. Надо также отметить, что кетозы, напр., фруктоза [1]) также реагируют с растворами иода, хотя и в небольшой мере: окисление фруктозы в данном случае может достигать 5%.

Соли окиси железа в качестве окислителя глюкозы. В тесной связи с иодометрическими методами надо поставить все те аналитические методы определения глюкозы (и вообще углеводов), при которых в качестве окислителя применяются соли окиси железа. Стремление заменить растворы иода солями 3-хвалентного железа и растворы иодистого калия — солями двухвалентного железа было вызвано, в первую очередь, соображениями экономии материалов, так как иод и иодистый калий довольно дорогие реактивы. Из солей трехвалентного железа чаще всего применяют для анализа глюкозы красную соль, $K_3Fe(CN)_6$ [2]). Растворы красной соли обычно используются при определении глюкозы в физиологических жидкостях, по преимуществу в крови. Для этой последней цели наиболее удобны предписания Hagedorn'a и Jensen'a [3]), способ которых широко применяется для указанной цели. Принцип метода следующий: освобожденная от белка кровяная сыворотка, заключающая глюкозу, обрабатывается щелочным раствором красной соли при нагревании. Образующаяся при реакции желтая соль должна быть выведена из сферы взаимодействия, иначе реакция не будет протекать количественно, слева направо. Желтая соль, поэтому, осаждается в виде цинкового соединения по уравнению:

$$2K_4\,Fe\,(CN)_6 + 3\,ZnSO_4 = K_2\,Zn_3\,[Fe\,(CN)\,6]_2 + 3K_2\,SO_4,$$

а избыток красной соли титруется иодометрически согласно схеме:

$$2H_4\,Fe\,(CN)_6 + 2HJ = 2H_4\,Fe\,(CN)_6 + 2J.$$

---

[1]) В комбинации с фруктозой глюкоза встречается очень часто.

[2]) Растворы красной соли для определения глюкозы впервые применил Gentelle (Fr. 9,453); значительные изменения внес Stahlschmidtic (B. 141). Sostmann в качестве индикатора предложил уксуснокислый свинец, так как Ferricyanblei белого цвета, а Ferrocyanblei — желтый (Z. 22,176);.

Quincke, проверяя этот метод, пришел к заключению, что ошибка достигает 1—1,5% (Fr. 1892,1).

[3]) Ch. Z. 1923, IV, 354 Chemiker Kalender 1927, II, 633.

Далее, количество гипосульфита, израсходованное на связывание выделившегося иода, при помощи соответствующих таблиц пересчитывается на глюкозу. Интересный способ количественного определения глюкозы при помощи красной соли дали N. Tarugi и G. Nicchiotti [1]). Они нашли, что если применять различные концентрации растворов окислителя и едкой щелочи, можно установить некоторую закономерность как в количествах окисляющейся глюкозы, так и в продуктах ее окисления. Это ясно из следующей таблицы:

$K_3Fe(CN)_6$	KOH	Количество глюкозы	Количество окисляющейся глюкозы.	Продукты окисления
10 кб. см. $\frac{n}{1}$	17 кб. см. $\frac{n}{1}$	Приливать до обесцвечивания	0,360 гр.	Уксусная и угольная кислоты.
19 кб. см. $\frac{n}{10}$	21 кб. см. $\frac{n}{10}$	Приливать до обесцвечивания	0,0725 гр.	Глюконовая, уксусная и угольная
10 кб. см. $\frac{n}{40}$	19 кб. см. $\frac{n}{40}$	Приливать до обесцвечивания	0,0225	Глюконовая

По этому методу можно приблизительно определять и $K_4Fe(CN)_6$. В последнее время быстро распространяется метод окисления с помощью хлорного железа, $FeCl_3$. Этот метод прекрасно разработан (в общей своей части) Jellinek'ом и Виноградовым [2]) и, вероятно, скоро будет применен для определения редуцирующих сахаров. Хлорное железо отлично может заменять, например, растворы иода, так как оно количественно реагирует с гипосульфитом по уравнению:

$$2\,FeCl_3 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2FeCl_2 + 2NaCl + Na_2S_4O_6.$$

Реакция быстро протекает при $45 - 60^0$, но необходимо работать в атмосфере углекислоты. Наиболее подходящим индикатором для указанной реакции может, согласно указанию отмеченных исследователей, служить смесь насыщенного раствора фуксина с $^1/_2\%$ раствором метиленблау.

Вышеуказанные соединения (соли окиси меди, соли окиси ртути, растворы иода, соли окиси железа) не исчерпывают всех окислителей. В литературе можно найти еще ряд методов определения глюкозы с применением в качестве окислителей иных соединений. Для этой цели применяют:

a) соли серебра, b) хромовокислые соли, c) растворы перманганата калия, d) бром, e) кислород воздуха, f) соли висмута.

Методы определения глюкозы при помощи этих последних окислителей мало разработаны, поэтому можно на них подробно не останавливаться.

Окисление глюкозы солями серебра в щелочном растворе должно протекать по уравнению:

$$C_6H_{12}O_6 + 6Ag_2O = 6H.COOH + 12Ag.$$

Часть окиси серебра, окисляя глюкозу, переходит в металлическое серебро; остальная часть окиси серебра остается без изменения. По окончании процесса окисления, раствор обрабатывается азотнокислым аммонием, который переводит окись серебра в азотнокислую соль. Далее металлическое серебро отфильтровывается, и фильтрат титруется роданистым аммонием в присутствии железо-аммиачных квасцов. На основании вышеприведенного уравнения и по количеству окиси серебра, израсходованному на процесс окисления, рассчитывают количество глюкозы. Можно также, наряду с анализом фильтрата, подвергнуть анализу осадок, заключающий металлическое серебро.

[1]) Ch. d. N. и G. 1898 540.
[2]) Z. f. angew. Ch. 1923. 440.
[3]) C. 1923. IV. 277; II. 161.

Обычно осадок растворяется в азотной кислоте и титруется роданистым аммонием в присутствии железо-аммиачных квасцов. Оба указанные варианта (определение в фильтрате избытка $AgNO_3$ и определение в осадке метал. серебра) должны каждый в отдельности давать возможность оценить количество глюкозы.

A. Weksler [1]) окислял растворы редуцирующих сахаров смесью хромовой и серной кислот, причем процесс окисления шел до образования углекистоты. Автор указывает необходимые для этой цели приборы. По весу углекислоты он рассчитывал количество сахара. Результаты хорошо совпадали с получавшимися путем поляризации.

По A. Smolka [2]), в нейтральном растворе при действии избытка перманганата калия и при температуре кипения раствора глюкоза окисляется в углекислоту и воду с образованием $KH_3Mn_1O_{10}$ (Kaliumhydromanganit'a [3]). По Greifenhagen'y, I. König'y и A. Scholl'ю, [4]) в щелочном растворе все сахаристые вещества сжигаются перманганатом количественно в щавелевую и угольную кислоты. В кислой среде раствор перманганата калия окисляет глюкозу в углекислоту и воду. К раствору глюкозы приливают избыток раствора перманганата, затем приливают в избытке титрованный раствор щавелевой кислоты и дотитровывают перманганатом. Кун [5]) изучал скорость окисления различных сахаристых веществ перманганатом калия.

Все эти методы недостаточно разработаны; кроме того, их можно применять только при отсутствии других могущих подвергаться окислению веществ. В 1918 г. Herzfeld и Lenart [6]) предложили метод окисления бромом для анализа смеси глюкозы с фруктозой [7]). Идею и практическое проведение опытов в этом направлении дал Nef [8]), согласно которому отделение альдозы от кетозы достигается оставлением смеси на 7 дней на холоду в 12% водном растворе брома.

Альдозы при этом хорошо окисляются в соответствующие одноосновные кислоты. Кетозы только незначительно захватываются бромом. Герцфельд, Ленарт и Аткинсон путем изменения условий реакции уменьшили ее продолжительность до 24 часов. Hönig [9]) исследовал постепенное окисление глюкозы бромноватисто-бариевой солью, $Ba(BrO)_2$, в присутствии гидрата окиси бария, $Ba(OH)_2$. В зависимости от количества окислителя получались различные продукты: при применении 1-го, 2-х и 3-х эквивалентов кислорода последовательно получались: глюконовая кислота, кето-глюконовая [$CH_2OH.(CHOH)_3.CO.COOH$] и арабоновая [$CH_2OH.(CHOH)_3.COOH$]. Пауэр и Эпсон [10]) окисляли глюкозу кислородом воздуха в щелочном растворе [в присутствии $Ca(OH)_2$]. При комнатной температуре втечение 10 дней было окислено таким образом 95% глюкозы, причем из 100 гр. ее было получено:

4,9 гр. углекислоты, 23,0 гр. муравьиной кислоты и 84,9 гр. нелетучих кислот.

Behrendt [11]) выработал метод количественного определения глюкозы при помощи солей висмута. Раствор готовят так: 32,7479 гр. азотнокислого

[1]) Z. f. U. d N. u. G. 1912. 34.
[2]) Z. f. anal, Ch 1894.33. 224; Oesterr. Z. f. Z. 20.698; Ch. Z. 15.307.
[3]) Ch. d. N u. G. 1888,388.
[4]) Bioch. Z. 35.169.
[5]) B. 58. 1441. 1925.
[6]) Окисление бромной водой чаще всего применяется для разделения альдоз и кетоз. Альдозы окисляются бромом, кетозы не изменяются. Поэтому после окисления бромной водой смеси альдоз с кетозами, находят не тронутой полную восстановительную способность кетоз, что легко проверить с помощью Фелинговой жидкости.
[7]) Z. des V. d. d. Z.-Ind. 1918. 227. В этой работе Herzfeld и Lenart описали также многие методы определения глюкозы и фруктозы при совместном их присутствии.
[8]) Liebig's Annalen. B. 403. S. 209. 1914.
[9]) B. 57. 787. 1924.
[10]) Am. Soc. 48. 195. 1926.
[11]) Ch. Z. 27. R. 240. Кроме Behrendt'a, этот метод разрабатывали: Böttger (J. 1857. 609); Bruecke (Fr. 15. 101); Nylander (Fr. 23. 440) и др.

висмута [основного, имеющего формулу $BiO(NO_3)H_2O$] смешивают с 500 кб. см. 2n — раствора едкого натра, прибавляют к смеси 50 гр. сегнетовой соли и, растворяя в воде, доводят до объема в 1 лт. 10 кб. см. этого раствора с 10 кб. см. глюкозы, выдерживают на кипящей водяной бане втечение 30 мин., затем охлаждают и переводят все, вместе с появившимся осадком, в специально градуированный цилиндр. Каждый кб. см. в этом цилиндре эквивалентен точно 1,4% глюкозы.

Указания для количественного определения незначительных количеств глюкозы при помощи метиленбляу можно найти у Marie [1]) и Goff'a [2]).

R. Gans, B. Tollens и Sohst разработали метод определения глюкозы посредством получения трудно растворимых солей ее [3]). Прием состоит в следующем: декстроза (или такие углеводы, которые при гидролизе дают глюкозу) обрабатывается азотной кислотой (уд. веса 1,15) в отношении 1 : 6; при этом образуется сахарная кислота, которая переводится в мало растворимую серебряную соль ее. Определение сводится к установлению количества серебра. Этот способ применяется для анализа глюкозы в смеси с другими редуцирующими сахарами.

Для глюкозы характерны соединения ее с замещенными гидразинами, напр., с фенилгидразином. Реакция образования озазона глюкозы хорошо известна. C. Lintner и E. Kreber [4]) воспользовались малой растворимостью озазона глюкозы в горячей воде для количественного определения глюкозы.

Указанные авторы поступают таким образом: не более 0,2 гр. глюкозы растворяют в 20 кб. см. воды, прибавляют 1 гр. фенилгидразина и 1 гр. уксусной кислоты (50% 0) и нагревают 1,5 часа на кипящей вод. бане. Образовавшиеся желтые кристаллы фильтруют через взвешенный фильтр и промывают 60 — 80 кб. см. горячей воды. После 3-х час. высушивания при 105—110° озазон определяется взвешиванием.

В качестве примера газволюметрического способа можно указать работу E. Riegler'a [5]). Этот способ основан на легкой окисляемости фенилгидразина при помощи щелочных растворов меди, причем в качестве продуктов окисления образуются: вода, азот и бензол. С одной стороны, определяют объем азота, образовавшийся при действии избытка фенилгидразина на 5 кб.см. Фелинговой жидкости до восстановления ее глюкозой. С другой стороны, определяют объем газа [6]), который возникает при действии гидразина на 5 кб. см. жидкости Фелинга, которая предварительно была подвергнута частичному восстановлению посредством раствора глюкозы. Разность объемов, пересчитанная на весовые единицы, дает искомое количество редуцирующего сахара.

Мотоды сбраживания или физиологические методы определения глюкозы.

Эти методы основаны на свойстве сахаристых веществ, при действии дрожжей и др. микроорганизмов, подвергаться брожению. Данные методы применялись уже Пастером, а также Дельбрюком и Петцольдом. Методы основаны на следующем схематическом уравнении:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5 \cdot OH.$$

Способ с применением дрожжей подробно разработал Йодльбауер [7]). Методика определений заключается в следующем: предварительно определяют

---

[1]) Ch. Z. 21. R. 133.
[2]) C. 976. 1062. См. также: Knecht и Hibbert. Soc. Dejers and Colorist. 1925. 94.
[3]) Z. f. anal. Ch. 1894. 33. 224.
[4]) Ch. d. N. u. G. 1896. 201. Maquenne. C. rendus. 112. 799. Laves. Archiv der Pharm. 231. 366. Stahel (Pharm. Z. f. Russland. 29. 821) применил, вместо фенилгидразина, дифенилгидразин $(C_6H_5)_2N-NH_2$.
[5]) Z. f. anal. Ch. 1897. 36. 280. Wiener medicin. Blätter. 1896. 451.
[6]) Азота.
[7]) Z. des Vereins f. die Rübenzuckerindustrie des d. R. 1888. 308.

род сахара, по Э. Фишеру [1]), реакцией на получение озазонов; затем устанавливают коэффициент восстановления меди, откуда вычисляют приблизительное количество сах. вещества. Для реакции брожения берут количество вещества, соответствующее количеству восстановленной меди (приблизительно 2 гр. ред. сахара), растворяют в 25 кб. см. воды, прибавляют 1 кб. см. питательного раствора Гайдука и 1 гр. свежих пивных дрожжей. Брожение проводится в струе водорода при 34°. Далее собирают и взвешивают выделяющуюся углекислоту, или количественно определяют образующийся при процессе брожения спирт [2]). Так напр., Gréhant и Quinquand [3]) подвергали глюкозу процессу брожения и измеряли объем образующейся при этом углекислоты. Авторы пришли к заключению, что при сбраживании глюкозы нельзя получить правильных результатов, потому что дрожжи сами по себе (без сах. вещества) выделяют углекислоту. Если ставить рядом два опыта, один с сахаристым веществом, другой—для контроля—без сахаристого вещества и если вести процесс в разреженном пространстве, можно получить удовлетворительные результаты. Методы сбраживания редко применяются в химических лабораториях, но к ним часто прибегают биохимики и бактериологи [4]).

Выводы.

Как мы видим, при исследовании многочисленных методов количественного определения глюкозы становится ясным то положение, что ни одному из всех предложенных методов нельзя отдать решительного предпочтения, что каждый вариант имеет ряд недостатков и дает относительно удовлетворительные результаты только при строгом выполнении целого ряда условий. Если сделать сравнительную оценку [5]), то самым точным надо признать метод Кьельдаля, которым следует пользоваться в тех работах, где требуется большая точность. Менее точным, но более удобным, является манганометрический метод Бертрана. Обычно в повседневной лабораторной практике пользуются этим методом. Удовлетворительные результаты дает также иодометрический метод de-Haen'a. Оба метода, манганометрический и иодометрический, уступая по точности методу Кьельдаля, при практическом осуществлении приводят к одинаково удовлетворительным результатам, хотя иодометрический метод—теоретически более точный. Все указанное касается методов, при проведении которых применяются окисные соли меди и иодные растворы. Из других можно рекомендовать для определения незначительных количеств глюкозы (главным образом, в жидкостях животных организмов) метод Hagedorn'a-Jensen'a с красной солью $(K_3FeCN)_6$. Методы, пользующиеся ртутными солями, сильно устарели и давно вышли из лабораторной практики, потому что не имеют никаких преимуществ, сравнительно с базирующимися на использовании солей окиси меди. Остальные методы, с применением в качестве окислителей перманганата калия, хромовой кислоты, солей серебра, брома,—еще не разработаны в окончательном виде. Методы сбраживания, а также все „физические“ нельзя рекомендовать, так как они имеют

[1]) Ber. B. 1884. 579; 20, 821, 2569; 21, 2631; 22, 87; Z. f. anal. Ch. 25. 232.

[2]) Tollens. Liebig's Annalen der Chemie. 233. 196.

[3]) Comp. rend. 106. 1249; Z. f. anal. Ch. 1894, 236; 1896, 218; 1897, 67. Laschè. Bildermann's Z. 23. 551.

[4]) Hamberger. C. 1901. 208; Schlosser. C. 98. 1209; Budde. Z. f. pharm. Ch. 13, 326.

C. f. Bakt. 1. Abt. Orig. Bd. 103. H. 6 8. 1927.

" " " " " 63. 1912.

Из статьи: „Kohlenhydratuntersuchungen auf bakteriologischem Wege“.

[5]) Некоторые исследователи путем сравнения установили след. чувствительность реактивов на глюкозу: 1. Раствор Фелинга—0,05%; 2. Проба с фенилгидразином—0,01%; 3. Поляриметрия—0,05%. 4. Щелочный раствор окиси висмута—0,03%.

ряд недостатков, из которых самым значительным является трудно выполнимое на практике требование: работать с одной только глюкозой при полном отсутствии всех других сахаристых веществ.

Подавляющее число всех рассмотренных методов базируется на реакциях окисления. Процесс окисления глюкозы имеет много теневых сторон. Основной недостаток заключается в невозможности фиксировать реакцию окисления на определенной стадии, на одной резко выраженной фазе. Различные окислители переводят глюкозу, чаще всего, в смесь самых разнообразных соединений. Если бы удалось найти такого рода окислитель, который переводит глюкозу во вполне определенное соединение, это значительно улучшило бы анализ глюкозы. Возможно, что замена процесса окисления иными реакциями (напр., реакцией восстановления) позволит выработать более надежный метод количественного определения глюкозы.

Methods of the Quantitative Determination of the Glukose.

by S. T. Orlovsky.

Summary.

Examining the many methods of quantitative determination of the glucose, the author draws inference that to none of them preference may be given. If doing, a comparative valuation the Kjeldahl's method may be regarded as the most exact one, and it must be followed when great accuracy is required. Less accurate, yet more convenient is the Bertran's method. Very satisfactory results too, gives the iodine method of de Haen. In all these methods copper acid salts and iodine solutions are being applied. For determining but insignificant quantities of glucose (chiefly in liquids of animal's organisms), the Hagedorn—Jensen method with red salt (K_3 Fe $(CN)_6$) may be recommended. The methods using the salts of mercury are out of date and have a long time ago been neglected in the laboratory practice. Methods using as oxydes the potassium permanganate, chromic acid, the salts of silver, of bromine are not yet brought to a finish. Fermentation methods, as well as all the physical ones too, are not to be recommended, for they have many failings, the principal one of which is the difficulty to carry through in practice, namely to deal only with the glucose alone yet with a total absence of all other sacchariferous substances. The astounding number of all the so widely-spread methods is based upon the oxydation reactions. However, the oxydation process of the glucose has many failings, the principal of which proves it quite impossible to fix the oxydation-reaction upon a definite stadium, upon one sharply expressed phase. The different oxydizing agents frequently lead the glucose to a mixture of the most varied chemical combinations. Were such oxydizing agents be found which would transfer the glucose into a definite combination, the analysis of the glucose would be considerably improved. It appears probable that the substitution of the oxydation process by other re-actions (namely the reduction re-action) will cnable to work out a surer method of the quantitative determination of glucose.

(Получена редакцией 13 июня 1929 г.)

Опыт определения качества сваренных утфелей 1-го продукта.

Л. Твердохлебов.

Для оценки работы практика-аппаратчика до сих пор не имеется более или менее твердого критерия, который дал бы возможность сравнить результаты варки двух аппаратчиков или результаты двух варей одного аппаратчика.

Известный критерий для определения качества варки „на глаз", конечно, имеется, как-то: „много муки" и „мало муки", „желтый сахар" и „белый сахар", „крупный кристалл" и „мелкий кристалл". В этих определениях основную роль играют субъективные моменты („по моему мнению", „мне кажется"), определенного же в них ничего не имеется. Практика работы нашего завода заставила нас постараться найти такой критерий, так как за два производства 1927/28 г. и истекшее 1928/29 г. у нас перебывало и работало в разное время до 10 аппаратчиков 1-го продукта с разных заводов. Требовалось объективно подойти к их оценке и выбрать из них лучших. К такой оценке мы в виде опыта подошли следующим образом.

Наиболее характерными моментами для определения качества сваренного утфеля являются следующие:

1) Доброкачественность межкристальной патоки.

2) Количество „муки".

3) В какой степени величина кристаллов основной массы сахара соответствует заданию.

4) Цветность полученного сахара.

5) Правильность формы кристалла (количество изуродованных).

Нашей задачей было выбрать такие методы для характеристики этих моментов, которые, не занимая много времени, давали бы более или менее точные результаты. В конце концов, мы остановились на следующем.

1) Межкристальная патока отсасывается из пробы утфеля, взятой при спуске аппаратов из-под шибера. Анализ межкристальной патоки производится методом произвольного разжижения. Занимает он около 15 минут времени. Доброкачественность в 80,0 мы считали удовлетворительной; ниже 80 — хорошей и выше 80—плохой. Для характеристики этого фактора мы приняли, что доброкачественность 80,0 соответствует 0,0; каждая единица ниже 80 оценивалась +1, а выше 80 доброкачественность—1. Доброкачественность межкристальной патоки колебалась в пределах 77,2—81,7, что соответствовало по нашей оценке колебаниям от + 2,8 до—1,7.

2) и 3) Для оценки следующих 2-го и 3-го факторов нами был испробован следующий метод, давший удовлетворительные результаты:

Навеска в 200 гр. белого сахара просеивается через 3 сита (высота 70 мм., 150 мм.) каждое с заранее определенной тарой. Число отверстий в ситах на 1 кв. ст.: в 1-м—30, во втором—95 и в третьем 320, что приблизительно соответствует величине: 1,5 × 1,5 мм., 1,0 × 1,0 мм. и 0,5 × 0,5 мм. Таким образом, мы получаем при просеивании четыре сорта сахара: 1-й кристалл крупнее 1,5 мм., 2-й—кристалл величиною от 1,5 до 1,0 мм., 3-й—кристаллы величиною от 1,0 до 0,5 мм. и 4-й—кристаллы менее 0,5 мм. (мука). По нашим наблюдениям даже лучшие аппараты содержат до 0,5% муки, хорошие около 2%, а плохие больше.

Для оценки второго фактора мы приняли, что при 2% муки аппарат можно считать удовлетворительным и оценивать баллом 0,0; ниже 2%—хорошим, и каждую единицу ниже 2% оценивать плюс 1, а выше 2% считать плохим, и каждую единицу свыше этих 2% оценивать минус 1. У нас процент

муки в аппаратах колебался в пределах 0,5—18,0, и соответственно результаты по этому фактору оценивались от + 1,5 до—16,0.

Процент сахара с величиной кристалла, соответствующей заданию, определялся тем же просеиванием. У нас было задание вырабатывать 2-й номер кристалла; его процент колебался от 74,5 до 32,5%. При 60% сахара с величиной кристалла по заданию мы считали аппарат удовлетворительным, ниже плохим и выше—хорошим.

Таким образом, по этому фактору, указанные примеры оценивались в долях единицы так: + 0,145 и — 0,275.

4) Определение цветности полученного сахара, если его производить колориметром Штамера, занимает около 1 часа времени. Поэтому мы решили, в ущерб точности определения, пользоваться в таких случаях шкалой цветности белого сахара. Сахар разных цветностей, определенных колориметром Штамера, насыпается в бесцветные пробирки и запечатывается. Нами, с течением времени, были подобраны сахара с такими цветностями: 1,54—1,70—1,82—2,00—2,16—2,23—2,33—2,48—2,56—3,23—3,85—4,17. Насыпав исследуемый сахар в такую же пробирку, мы сравниваем его поочередно со всей шкалой цветности на штативе, облицованном с 3-х сторон белыми матовыми пластинками. Обычно, даже при электрическом свете, удается довольно точно (с ошибкой в пределах 0,1—0,2) определить цветность исследуемого сахара. Для оценки этого четвертого фактора мы приняли, что цветность 2,0 удовлетворительна, ниже хороша и каждая 0,1 ниже 2,0 оценивается плюс 0,1, а выше 2,0 оценивается минус 0,1. У нас цветность сахара, в отдельных случаях колебалась в пределах 1,54—3,85 и оценивалась соответственно этому фактору от + 0,46 до—1,85.

5) Правильность формы кристалла мы характеризовали процентом изуродованных кристаллов. Определение производилось следующим образом: отвешивали на весах для писем 5 гр. сахара; из них отбирались с помощью лупы и пинцета изуродованные кристаллы, их взвешивали на тех же весах и определяли процент уродов, который выражали в долях единицы с отрицательным знаком. У нас % изуродованных кристаллов колебался в пределах 1,0—9,0, и соответственно этому сахар оценивался от—0,01 до—0,09.

В производство 1928/29 года нами было произведено много определений всех этих факторов, характеризующих качество варки утфеля 1-го продукта. Наиболее характерные из них мы приводим в следующей таблице:

№№ определений.	I Фактор 80,0		II Фактор 2,0		III Фактор 60,0		IV Фактор 2,0		V Фактор 0,0		Общая оценка по перв. 2 факторам	Общая оценка по последним 3 факт.	Общая оценка по всем 5 ти фактор.
	Доброкач. межкрист.	Оценка	% муки	Оценка	% сах. № 2 по заданию	Оценка	Цветность	Оценка	% уродов.	Оценка			
1	81,2	—1,2	6,5	— 4,5	56,0	—0,04	3,23	—1,23	6,2	—0,06	— 5,7	—1,33	—7,03
4	80,6	—0,6	0,5	+ 1,5	55,0	—0,05	2,00	+0,0	5,0	—0,06	+ 0,9	—0,10	+0,80
5	81,7	—1,7	0,5	+ 1,5	41,5	—0,19	2,23	—0,23	4,1	—0 04	— 0.2	—0,46	—0,66
7	80,9	—0,9	4,5	— 2,5	58,5	—0,02	2,48	—0,48	9,0	—0,09	— 3,4	—0,59	—3,99
10	80,5	—0,5	2,0	0,0	72,5	+0,13	2,16	—0,16	5,3	—0,05	— 0,5	—0,08	—0,58
13	79,3	+0,7	2,0	0,0	63,5	+0,04	1,82	+0,18	3,3	—0,03	+ 0,7	+0,19	+0,89
19	77,8	+2,2	12,0	—10,0	47,5	—0,13	3,85	—1,85	7,8	—0,08	— 7,8	—2,06	—9,86
24	77,2	+2,8	18,0	—16,0	33,0	—0,27	4,17	—2,17	2,4	—0,02	—13,2	—2,46	—15,66
37	78,5	+1,5	4,0	— 2,0	52,5	—0,08	1,7	+0,30	8,0	—0,08	— 0,5	+0,14	—0,36
65	78,8	+1,2	0,5	+ 1,5	74,5	+0,15	1,54	+0,46	1,0	—0,01	+ 2,7	+0,60	+3,30
76	79,4	+0,6	6,0	— 4,0	44,0	—0,16	2,56	—0,56	2,2	—0,02	+ 0,2	—0,74	—0,54
82	80,1	—0,1	1,5	+ 0,5	51,0	+0,01	2,33	—0,33	8,5	—0,09	+ 0,4	—0,41	—0,01
97	79,9	+0,1	8,0	— 6,0	32,5	—0,28	2,08	—0,08	1,5	—0,02	— 5,9	—0,38	—6,28

Следует отметить, что первые два фактора более всего сказываются на оценке сахара. Поэтому, в зависимости от времени, которым мы располагаем, можно пользоваться для оценки или только первыми двумя факторами (основными), или всеми 5-ю.

Мы далеки от мысли, что указанные попытки разрешили затронутый нами вопрос в окончательной форме, но все же думаем, что некоторую объективность в определение качества сваренного утфеля они могут внести.

Бродецкий сахзавод.

(Получена редакцией 9 апреля 1929 г.)

Техническая консультация.

Вопрос.

Чем должна руководствоваться лаборатория при раскачке мешалок II кр. кормовой патокой (кристаллизация Овсянникова в 7 мешалках)? Существует ли определенная оптимальная плотность утфеля или, вернее, оптимальный коэффициент пересыщения? В прочитанной нами литературе по этому вопросу (Карлсон, Дохленко и др.) конкретных указаний нет.

Если Вы укажете определенный коэффициент пересыщения, то как считать растворимость сахара: по Герцфельду или Фрадиссу.

Ответ.

Рациональное ведение процесса кристаллизации в мешалках II продукта связано с необходимостью знать две величины: потребные коэффициенты пересыщения и насыщения. Что касается первого из этих коэффициентов, то следует признать, что более всего заслуживают доверия указания Клаассена, который рекомендует спускать варь II продукта с пересыщением межкристальной патоки в 1,25 и считать протекание процесса кристаллизации в мешалках удовлетворительным, если получается кормовая патока с коэффициентом пересыщения 1,05 ÷ 1,10 при температуре фуговки.

Второй коэффициент, т.-е. коэффициент насыщения, повидимому, сильно зависит от состава несахара и не может быть заранее предуказан. Он должен быть определен путем специальных наблюдений при помощи лабораторного термостата, при чем не следует упускать из виду, что определению подлежат как коэффициент при температуре спуска аппарата, так и главным образом коэффициент насыщения при температуре фуговки. Произведение обоих коэффициентов (насыщения на пересыщение), помноженное на соответствующие цифры растворимости по Герцфельду, дает то отношение количества весовых частей сахара на одну весовую часть воды, которого следует держаться для успешного протекания процесса кристаллизации. В случае, если по данным анализа (определять истинные сухие вещества!) отношение между сахаром и водой, имеющее место в межкристальной патоке, превышает потребное, должна быть применена раскачка кормовой патокой или водой, которая устранила бы чрезмерное пересыщение.

Мы склонны думать, что в практической работе при проведении кристаллизации в мешалках опасность выпадения „муки", либо замедления течения кристализации из-за возрастающей вязкости, связанная с чрезмерным пересыщением — не очень велика и должна приниматься во внимание только в случае действительного установления указанных нежелательных явлений. Как правило же, следует стремиться к максимальному пересыщению межкристальной патоки, т.-е. к максимальному бриксу утфеля в мешалках, понятно, учитывая требования механического порядка, как то: возможность поломать крылья мешалки и условия фуговки.

Таблица Фрадисса, как не подкрепленная достаточным экспериментальным материалом, вовсе не должна приниматься во внимание.

Richard BERCKHAN, HAMBURG
Рихард БЕРКГАН, в ГАМБУРГЕ

●●●●●●●●

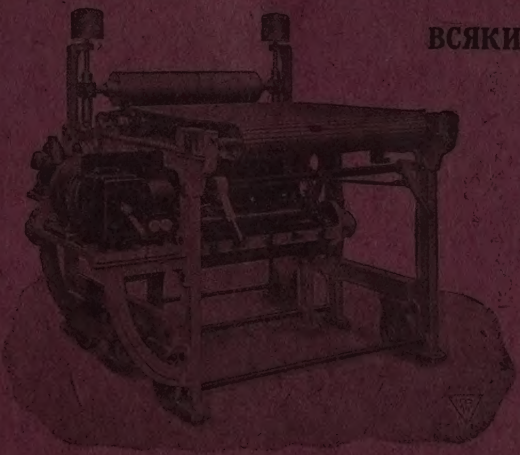
МАШИНЫ ДЛЯ ЭТИКЕТИРОВКИ МЕШКОВ:

ГЕРМАНСКИЙ „ГАНЗА II А“ ПАТЕНТ

ЭТИКЕТИРУЕТ (ПЕЧАТАЕТ) КЛЕЙМИТ

ВСЯКИЕ МЕШКИ: НОВЫЕ! СТАРЫЕ! ЧИНЕННЫЕ! ШТОПАННЫЕ!

ПЕЧАТАЕТ ОДНОЮ ИЛИ МНОГИМИ КРАСКАМИ!



ВСЯКИЕ ТЕКСТЫ, ТОВАРНЫЕ ЗНАКИ, РИСУНКИ, КЛЕЙМА и пр. ВСЕ ЧЕТКО! ЧИСТО! КРАСИВО! ЯСНО!

ВЫСШАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ!

ПЕЧАТАЕТ до 1000 шт. МЕШКОВ В ЧАС!

ЭКОНОМИЯ СИЛЫ! РАБОТЫ! ВРЕМЕНИ! ДЕНЕГ!

ПРОСТЕЙШЕЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ!

ШТЕМПЕЛЯ! СПЕЦИАЛЬНЫЕ КРАСКИ!

Все справки, запросы и пр. (и на русском языке) просим направлять ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО по адресу:

ОБЪЕДИНЕНИЕ ГЕРМАНСК. МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ЗАВОДОВ ДЛЯ СНАБЖЕНИЯ САХАРН. ПРОМЫШЛЕННОСТИ и связанных с ней отраслей

VERKAUFS-GEMEINSCHAFT DEUTSCHER MASCHINENFABRIKEN zur Belieferung der Zuckerindustrie und verwandter Gebiete

BERLIN, N. W. 7, Universitätstr. 3b

Для телеграмм: Zuckertechnik BERLIN

ШЕСТОЙ ГОД ИЗДАНИЯ

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1929 ГОД

ШЕСТОЙ ГОД ИЗДАНИЯ

НА ИЗДАВАЕМЫЙ АМТОРГОМ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ
ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

АМЕРИКАНСКАЯ ТЕХНИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

В ЖУРНАЛЕ ПОМЕЩАЮТСЯ СТАТЬИ ПО:

а) Описанию различных процессов и оборудования;
б) Путям и средствам сообщения;
в) Тепло-, гидро-, электро-технике;
г) Горному делу и металлургии;
д) Промышленной химии;
е) Нефтяному делу;
ж) Гражданскому строительству;
з) Внутри-заводскому транспорту, и. т. д.

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА ДЛЯ СССР:

на 12 месяцев — 5 р.; на 6 месяцев — 2 руб. 75 коп.
Цена отдельного номера — 50 коп.

Подписка принимается в издательстве журнала (Amtorg Publishing Division, 165 Broadway, New-York City), при чем подписная плата вносится в червонцах во Внешторгбанк, Москва, Петровка 3, на текущий счет № 1635, с одновременным извещением об этом конторы издательства в Нью-Йорке по указанному выше адресу.

Подписка на журнал принимается (помимо главной конторы Амторга) еще в Московских и Ленинградских конторах „Международной Книги“ а также в

1) Отделении конторы Амторга: МОСКВА, Кузнецкий Мост, 22.
2) Издательстве Наркомторга: МОСКВА, Ильинка 14, 3-й этаж.
3) Отделе подписки Гостехиздата: МОСКВА, Ильинка, Юшков пер., 5.
4) Отделе подписки московск. почтамта: МОСКВА, ул. 1-го Мая, 26, 3-й этаж.
5) Акц. О-ве „ОГОНЕК“: МОСКВА, Тверской Бульвар, 26.
6) Всеукраинской кооперативной книготорговле и изд. „СОЮЗ“. ХАРЬКОВ, Горяиновский пер., 2.
7) Центральный книжный склад: „ТЕХНИЧЕСКАЯ КНИГА“: ХАРЬКОВ, ул. К. Либкнехта, 17-19.

и во всех провинциальных отделениях вышеуказанных организаций

Київськ. Окріт № 1807 Друк. Центрвидав—КПІ. Зам. 279—950.